Série A, n° 3931
N° d'ordre : 4782

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Roland SCHUTTLER

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'Etude de la Chimisorption sur les semi-conducteurs oxydes

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

soutenues le 15 JUIN 1962 devant la Commission d'Examen

MM. ROCARD — Président
AIGRAIN, CURIEN — Examinateurs

Série A, n° 3931
N° d'ordre : 4782

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Roland SCHUTTLER

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'Etude de la Chimisorption sur les semi-conducteurs oxydes

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

soutenues le devant la Commission d'Examen

MM. ROCARD Président
AIGRAIN
CURIEN } Examinateurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538114_0021

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen . . . . . **M. ZAMANSKY**

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure
DE BROGLIE	T	Théories physiques
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées
GRASSE	T	Evolution des êtres organisés
PREVOST	T	Chimie organique
CHAUDRON	T	Chimie appliquée
WYART	T	Minéralogie et Cristallographie
TEISSIER	T	Zoologie
MANGENOT	T	Biologie Vég. (Orsay)
AUGER	T	Physique quantique et Relativité
MONNIER	T	Physiologie Générale
PIVETEAU	T	Paléontologie
ROCARD	T	Physique (E. N. S.)
CARTAN	T	Mathématiques (E. N. S.)
LAFFITTE	T	Chimie Générale
FAVARD	T	Géométrie supérieure
COULOMB	T	Physique du Globe
Mlle COUSIN	T	Biologie Animale (S. P. C. N.)
CHRETIEN	T	Chimie minérale
DRACH	T	Zoologie
KASTLER	T	Physique (E. N. S.)
EPHRUSSI	T	Génétique
RIVIERE	T	Géologie (S. P. C. N.) et sédim.
GAUTHERET	T	Biologie Végétale (P. C. B.)
LUCAS R.	T	Recherches Physiques
THOMAS A.	T	Biologie cellulaire
ARNULF	T	Optique appliquée
MORAND	T	Physique Enseignement
SOLEILLET	T	Physique (P. C. B.)
FORTIER	T	Mécan. expérimentale des fluides
DANJON	T	Astronomie
PETIT	T	Biologie maritime
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique
GALLIEN	T	Embryologie
EICHHORN	T	Botanique
DE CUGNAC	T	Biologie Végétale (S. P. C. N.)
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie Physique
THELLIER	T	Physique du Globe
L'HERITIER	T	Biologie Générale (Orsay)
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay)
PONCIN	T	Mécanique Générale
DUBREIL	T	Arithmétique et Théorie des Nombres
QUELET	T	Chimie Organique
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée
CHAMPETIER	T	Chimie Macromoléculaire
CUVILLIER	T	Micropaléontologie
JUNG	T	Pétrographie
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique
WIEMANN	T	Chimie organique et struct.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique Céleste (Orsay)
VASSY	T	Physique de l'Atmosphère
DESTOUCHES	T	Théories Physiques
AMIEL	T	Chimie Générale
HOCART	T	Minéralogie et Cristallographie
J. P. MATHIEU	T	Physique (Optique)
COUTEAUX	T	Biologie Animale (P. C. B.)
MAY	T	Zoologie (Orsay)
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et Topologie
FELDMANN	T	Biologie Végétale Marine
GUINIER	T	Physique des Solides (Orsay)
JOST	T	Physiologie comparée
FORTET	T	Calcul des Probabilités et Physique Math.
SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et Intégral
CHOUARD	T	Physiologie Végétale
MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.)
BRELOT	T	Calcul différentiel et intégral
NORMANT	T	Synthèse organique générale
BENARD	T	Chimie Minérale
BUVAT	T	Botanique (E. N. S.)
DUGUE	T	Statistiques Mathématiques
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie
ULRICH	T	Physiologie Végétale
MARECHAL	T	Optique théorique et Appl.
KIRRMANN	T	Théories Chimiques
CHADEFAUD	T	Botanique
Mlle LE BRETON	T	Physiologie de la Nutri.
SALEM	T	Mathématiques générales
LELONG	T	Applic. de l'analyse à la Géométrie
DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées
EHRESMANN	T	Topologie Algébrique
FRANÇON	T	Physique (S. P. C. N.)
GLANGEAUD	T	Géographie physique et géologie dynamique
GODEMENT	T	Mathématiques (M. P. C.)
PISOT	T	Techn. Mathém. de la Phys.
ROCH	T	Géologie
SCHATZMAN	T	Astrophysique
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales
LENNUIER	T	Physique (M. G. P.)
RIZET	T	Génétique (Orsay)
ROUTHIER	T	Géologie appliquée
Mme TONNELAT	T	Physique Théorique

DIXMIER	T	Mathématiques (M. P. C.)
SOUCHAY	T	Chimie générale
AIGRAIN	T	Electrotechnique générale
BRUSSET	T	Chimie systématique
M. LEVY	T	Physique théor. des hautes Energies (Orsay)
Mme CHAIX	T	Chimie biologique
Mme HUREL-PY		Biologie Végétale (P. C. B.)
PIAUX	T	Chimie (M. P. C.)
BRUN	T	Mécan. théorique des fluides
LEDERER	T	Chimie biologique
Mme DUBREIL	T	Mathématiques (Agrégation)
Mme LELONG	T	Mathématiques (E. N. S.)
BELLAIR	T	Géologie (S. P. C. N.)
COTTE	T	Physique électricité
DUBOIS J. E.	T	Chimie organique
LAMOTTE	T	Zoologie (E. N. S.)
MICHEL A.	T	Chimie Minérale (Orsay)
OLMER	T	Energétique générale
ROUAULT	T	Electricité (Orsay)
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée
BARCHEWITZ	T	Chimie Physique
BROSSEL	T	Physique atomique
BUSER		Physiologie comparée
CAMUS		Physiologie végétale (B. M. P. V.)
CASTAING	T	Physique (Orsay)
CURIEN	T	Minéralogie et Cristallographie
MOYSE	T	Physiologie végét. (Orsay)
NOIROT		Evolution des êtres organisés
PANNETIER	T	Chimie générale (Orsay)
POSSOMPES	T	Zoologie
PULLMANN	T	Chimie théorique
TEILLAC	T	Physique Nucléaire et Radioactivité
TONNELAT	T	Biologie physico-chim.
VILLE	T	Econométrie
WILLEMART		Chimie (P. C. B.)
DODE	T	Chimie (Orsay)
FREYMANN	T	Recherches Physiques
GUINOCHET	T	Biologie vég. (S. P. C. N.) (Orsay)
ROLLET	T	Chimie (P. C. B.)
Mlle JOSIEN	T	Chimie (S. P. C. N.)
CHEVALLEY	T	Géomét. algébrique et théorie des groupes
ARNOULT	T	Electronique (Orsay)
CHAPELLE	T	Physique (Orsay)
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay)
DENY	T	Mathématiques générales (Orsay)
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides
LUCAS G.	T	Géologie
ALLARD	T	Chimie Physique
BERTHELOT	T	Physique fondamentale des hautes énergies (Orsay)
BRICARD	T	Météorologie et Physique de l'Atmosphère
Mme ALBE-FESSARD		Psychophysiologie
FRIEDEL		Physique des Solides (Orsay)
M. JULIA		Etude des Moléculaires naturel. complexes
LENDER		Biologie Animale (S. P. C. N.) Orsay
MAGAT		Physico-chimie des radio-éléments
Mlle QUINTIN	T	Electrochimie
MONOD	T	Chimie du métabolisme
BENOIT	T	Physiologie Animale (Orsay)
DE POSSEL	T	Analyse numérique
CHARLOT	T	Chimie analytique
HAISSINSKY	T	Radiochimie
LEMEE	T	Physiologie Végét. B. M. P. V. (Orsay)
GUERIN	T	Chimie (M. P. C.) (Orsay)
CHATELET M.		Chimie (P. C. B.)
JEAN	T	Physique Nucléaire (Orsay)
MATTLER	T	Physique (S. P. C. N.)
MICHEL L.		Phys. théorique des Hautes Energ. (Orsay)
BERGERARD		Zoologie (Orsay)
BERTEIN		Electronique (Orsay)
BOUISSIERES		Chimie des Radioéléments (Orsay)
Mme COUTURE		Thermodynamique et Mécanique Physique
ELLENBERGER		Géologie appliquée s/ le terr.
FRANC		Biologie Animale (P. C. B.)
SCHNELL		Botanique tropicale (Orsay)
STOLKOWSKI		Physiologie générale
ACHER		Chimie Biol. (Orsay)
BAUDOIN		Biologie Animale (P. C. B.)
BEAUMONT		Biologie Animale (S. P. C. N.)
BLAMONT		Géophysique Ionosphère
BOURREAU		Botanique
CURIE D.		Physique (M. G. P.)
DURAND-DELGA		Géologie
FREON	T	Chimie organique (Orsay)
HELLER		Physiologie végétale
TORTRAT		Calcul des Probabilités
CAILLEUX		Géologie (S. P. C. N.)
MAGNAN	T	Physique (S. P. C. N.)
DAUDEL	T	Mécanique Ondulatoire appliquée à la Chimie théorique et à la Physique nucléaire
Mlle FOURCROY		Biologie Végétale (S. P. C. N.)
Mme CHOQUET-BRUHAT	T	Mécanique Analytique et Mécanique Céleste
Mlle VEIL		Physiologie Cénérale
LWOFF	T	Microbiologie
SIESTRUNCK	T	Mécanique Physique et Expérimentale
LACOMBE	T	Métallurgie des métaux nucléaires
BROCHARD	T	Physique P. C. B. (Orsay)
CABANNES	T	Mécanique générale
LESIEUR	T	Mathématiques M. P. C. (Orsay)
MAZET	T	Mécanique générale (Orsay)
CAIRE		Géographie Physique et Géol. dynamique
COMOLET		Mécanique des Fluides
CORABŒUF		Physiologie Animale
DELLOUE		Physique de l'Exosphère
GORENFLOT		Botanique II (Orsay)
HOUILLON		Biologie Animale (P. C. B.)
JULLIEN J.		Chimie (P. C. B.)
MALGRANGE		Tech. Math. de la Physique
OLIVIER		Antropologie
NOZERAN	T	Botanique II (Orsay)
BLANC-LAPIERRE		Physique (E. N. S.) (Orsay)

Secrétaire Général . . . . R. POULLAIN

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique de l'Ecole Normale Supérieure.

Je tiens à remercier ici son Directeur, Monsieur le Professeur Y. ROCARD qui a bien voulu m'y accueillir.

J'exprime une profonde gratitude à Monsieur le Professeur P. AIGRAIN qui a dirigé ce travail et qui m'a initié à la Physique des Solides.

Je voudrais également exprimer ma reconnaissance à J.M. THUILLIER, Maître de Rechorches au Centre National de la Recherche Scientifique, pour l'aide constante et efficace qu'il m'a apporté et qui m'a permis de mener à bien ce travail.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA CHIMISORPTION SUR LES SEMICONDUCTEURS OXYDES

INTRODUCTION

1° CATALYSE HETEROGENE

La catalyse hétérogène est un phénomène encore mal interprété dont l'intérêt est considérable, en raison du développement de ses applications techniques qui embrassent presque toute la grande industrie chimique.

Nous ne nous sommes intéressés qu'aux effets catalytiques par activation en phase adsorbée, c'est-à-dire à des réactions où l'un au moins des constituants est adsorbé sur le catalyseur, ce qui perturbe ses liaisons chimiques.

L'étude de la catalyse hétérogène conduit ainsi à étudier les phénomènes d'adsorption.

L'étude de l'adsorption permet de distinguer l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption).

Dans l'adsorption physique, l'interaction entre le gaz et le solide met en jeu des forces de VAN DER WAALS. La molécule de gaz est simplement déformée. L'énergie de liaison est faible.

Dans la chimisorption, la liaison est assurée par un échange électronique, l'énergie est alors de l'ordre de grandeur d'une énergie de liaison chimique (soit environ 1 eV ou 25.000 cal/mole).

L'intérêt de l'étude de la chimisorption est fondamental pour pouvoir comprendre la catalyse. Les premières études ont mis en évidence des phénomènes qui semblent difficiles à interpréter théoriquement.

ELOVICH [6] a trouvé, en mesurant directement la vitesse de chimisorption, la loi :

$$\frac{dn_c}{dt} = A \exp(-B.n_c) \quad . \qquad (1)$$

D'autre part, l'énergie d'adsorption diminue avec le recouvrement de la surface, et peut s'annuler pour des valeurs faibles (10^{-3} en valeur relative) de ce dernier, LANGMUIR avait tenté d'expliquer ce dernier fait par la théorie des "sites". La chimisorption n'aurait lieu qu'en certains points privilégiés de la surface. Mais la nature et le mode d'action de ces points sont restés inexpliqués.

2° THEORIES MODERNES DE LA CATALYSE HETEROGENE SUR LES SEMICONDUCTEURS

a) Chimisorption

L'étude la plus simple est celle des semiconducteurs oxydes (ZnO, TiO_2 , NiO, Cu_2O, etc ...) qui sont d'ailleurs très utilisés comme catalyseurs. Dans les autres cas, il existe presque toujours, dans les conditions habituelles d'expériences, une couche d'oxyde en surface, qui est, soit un isolant, soit plutôt un semiconducteur à large bande interdite, mais où existent cependant quelques porteurs libres. Cette couche joue un rôle d'écran entre son support et l'atmosphère ; dans certains cas (Ni par exemple), c'est probablement elle le catalyseur.

On peut mettre en évidence deux types de liaison dans la chimisorption, la différence entre ces deux types n'est pas parfaitement définie [38] . Dans les liaisons dites faibles, il y a un simple échange électronique entre la molécule du gaz et un des atomes qui constituent la surface du solide (c'est le cas de la chimisorption de l'hydrogène sur le tungstène), les propriétés conductrices du cristal n'intervenant pas, seules interviennent les fonctions d'ondes des atomes

superficiels. Des sites peuvent être constitués par des accidents de la densité électronique (dus à des dislocations ou des impuretés, par exemple).

Dans les liaisons fortes, il y a transfert réel de charges libres du solide sur la molécule.

AIGRAIN [1], HAUFFE [15], puis WEISZ [36] ont proposé une explication théorique qui a été détaillée par J.M. THUILLIER [34], mais qui, en principe, ne s'applique qu'à des monocristaux.

Considérons, par exemple, le cas de la chimisorption de N_2O sur ZnO (type N).

La réaction de chimisorption de l'oxygène :

$$N_2O\ (g) + e^-(b.c.) \longrightarrow N_2\ (g) + O^-(ch)$$

entraîne la capture d'un électron de conduction. On peut alors introduire dans les bandes d'énergie du solide un état de surface correspondant à l'énergie de capture d'un électron de conduction (ou d'un trou) par la molécule du gaz.

L'énergie de capture $E_1 - E_o$ est constante. Mais le cristal reste électriquement neutre ; si bien que la présence d'une charge négative piégée en surface crée, pour la compenser (voir Figure 1), une barrière de SCHOTTKY positive à son voisinage. L'énergie de fixation E des O^- varie avec le recouvrement de la surface. En effet, la disparition d'électrons de la bande de conduction entraîne l'ionisation d'impuretés. La charge d'espace dans la barrière est liée à la variation d'énergie par l'équation de POISSON :

$$\Delta V = 4 \pi \rho \quad .$$

A l'équilibre, $\Delta E'$, variation du potentiel chimique, s'annule. Mais δ_o, distance du quasi-niveau de FERMI des O^- au niveau O^-, est donnée par :

$$\frac{[O^-]}{[O]} = \frac{n_c}{n_p} = \exp\left(-\frac{\delta_o}{kT}\right) \quad .$$

Comme n_c ne diffère de n_p que par un facteur d'environ 10^{-2} à 10^{-3}, E s'annule pratiquement à quelques kT près. Cet équilibre, dépendant des propriétés du volume, ne correspond pas à la couverture totale de la surface par les atomes chimisorbés. Avec des ordres de grandeur raisonnables, on justifie les taux de recouvrement.

Ce mécanisme de chimisorption permet d'interpréter l'action catalytique [37]. Lorsque la surface se recouvre d'O^-, la position du niveau de FERMI par rapport aux états de surface descend vers la bande de valence, ce qui fait varier la vitesse de chimisorption.

Expérimentalement, J.M. THUILLIER a vérifié [34] que la chimisorption de O_2 sur ZnO (mais en couches minces préparées par oxydation d'un dépôt de Zn évaporé) se faisait suivant ce mécanisme.

b) Catalyse

HAUFFE [16] a étudié expérimentalement une réaction simple catalysée par du ZnO fritté :

$$N_2O + CO \longrightarrow N_2 + CO_2 \quad .$$

En "dopant" les échantillons avec du gallium, il a augmenté les vitesses de catalyse [1]. Une étude analogue a été faite par G.M. SCHWAB [31].

Dans le cas du Ga (impureté N), il semble donc que la vitesse de catalyse soit limitée par la vitesse de chimisorption de l'oxygène :

$$N_2O\ (g) + e^-\ (b.c.) \longrightarrow O^-\ (ch) + N_2\ (g) \quad .$$

En effet, le niveau O^- se comporte comme un piège [37] et la vitesse de formation de O^- est proportionnelle à la densité d'électrons libres en surface qui elle-même est fonction de la hauteur de barrière de SCHOTTKY et croît avec la densité d'électrons libres en volume [30].

---

1) Remarque - Si la concentration en Ga dépasse 1 pour cent, l'activité catalytique diminue.

La suite de la réaction est plus compliquée à interpréter. Les modes d'actions de O^- sur les formes de CO peuvent être assez variées. On pourrait penser qu'il se forme des ions CO^+, car les impuretés P favorisent aussi la catalyse. Mais leur formation est absolument improbable à partir de trous libres.

Il semble plutôt raisonnable d'admettre une chimisorption faible de CO :

$$CO \longrightarrow \left[\overleftarrow{CO^+ , e^-} \right] \quad \text{(fixés en surface)} \quad .$$

D'après WOLKENSTEIN [38], une même molécule peut se chimisorber faiblement ou fortement.

Un ion O^- peut alors venir réagir sur CO^+, ce qui libère un e^-, ce dernier se met en équilibre avec les autres électrons libres.

Il s'établit un régime stationnaire où la vitesse de réaction qui croît avec la concentration $[O^-]$ est déterminée : si elle augmente, la formation de CO_2 augmente la vitesse de disparition ; si elle diminue, la hauteur de barrière diminue et la vitesse de formation augmente.

La vitesse de catalyse croît donc avec la densité de porteurs libres, donc avec la quantité d'impuretés.

3° BUT DE NOTRE ETUDE

Le but initial de notre étude était de vérifier que les résultats expérimentaux de J.M. THUILLIER et HAUFFE étaient une propriété du monocristal et non des limites de grains.

En particulier, pour être sûr que la conductance des couches minces de ZnO était bien liée à la conductivité et non les joints des grains, une mesure d'effet HALL aurait été nécessaire. Pour des raisons liées à la très grande résistance des couches et à leur faible épaisseur, THUILLIER n'a pu que mesurer l'effet d'un champ électrique transverse à l'échantillon sur la conductance.

Dans ce but, nous avons étudié la chimisorption sur des monocristaux de rutile. Cependant, nous avons voulu reprendre la méthode utilisée pour l'étude de la chimisorption sur les couches minces, qui consistait à suivre les variations de la conductance transverse et de la différence de potentiel de contact, ces variations étant dues aux modifications de la barrière de SCHOTTKY.

Il a été nécessaire d'adapter nos échantillons à cette méthode. Pour cela, il fallait fabriquer des lames monocristallines minces (environ 1 μ) et contenant une quantité d'impuretés déterminée. Comme l'amincissement direct se révélait impossible, nous avons préparé des régions conductrices minces, dont l'épaisseur peut atteindre plus de 10 μ, à partir de la surface d'un monocristal, l'intérieur restant pratiquement isolant.

Nous avons d'abord essayé une diffusion de la surface vers l'intérieur, soit de lacunes d'oxygène, soit d'impuretés (V, Ta) de type N. Malheureusement, ceci nécessite un contrôle thermique très précis, sinon la profondeur de pénétration est trop grande ou trop petite.

Nous avons remarqué que la mobilité des lacunes d'oxygène (chargées positivement) devenait suffisamment grande à une température pas trop élevée pour que des déplacements importants puissent avoir lieu sous l'action d'un champ électrique [19].

Pour obtenir une répartition de ces lacunes qui se rapprochent le plus de la couche mince posée sur un support isolant, nous avons effectué une électrolyse à l'intérieur du solide.

Le phénomène de HITTORF [18], c'est-à-dire l'accumulation des ions près des électrodes, est bien connu des électro-chimistes. Le déplacement des ions sous l'action du champ électrique et la polarisation qui en résulte, permettent d'expliquer le claquage de certains diélectriques (titanates, polythène) sous des tensions continues beaucoup plus faibles que la tension de claquage à 50 Hz [12].

Dans notre cas, nous avons utilisé une méthode qui se rattache plutôt aux expériences de V. GARINO CANINA : nous avons fait pénétrer un front d'impuretés au-delà de la barrière de surface.

L'étude détaillée de cette méthode sera traitée dans le chapitre II.

Sur les échantillons monocristallins ainsi obtenus, nous avons repris l'étude de la chimisorption de O_2 . Nous avons obtenu deux séries de résultats suivant la forme de la répartition des impuretés.

Dans un premier cas, nous avons vérifié la loi :

$$\text{Log}\,\frac{dS}{dt} = \frac{q}{kT}\,H + \text{Cte} \qquad (2)$$

(voir Figure 2)

loi prévue par GERMAIN [11] et vérifiée par THUILLIER dans le cas de couches évaporées. S est la conductance de l'échantillon, H est la hauteur de barrière (en réalité, nous mesurons la différence de potentiel de contact (d.p.c.) qui n'en diffère que par une constante additive : voir [34] appendice 2).

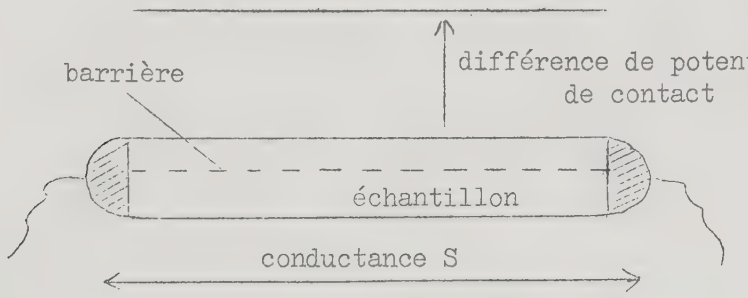


Figure 2

Principe du dispositif expérimental.

Dans le second cas, en admettant la loi (2), nous avons pu obtenir des renseignements sur les variations de la densité d'impuretés à l'intérieur du cristal.

Ces variations apportent une vérification à la théorie du chapitre II.

Enfin, nous avons repris les études de chimisorption et de catalyse sur ZnO en couche évaporée.

Après un essai sur la réaction $CO + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow CO_2$ qui s'est traduit par la destruction du catalyseur par suite de la réaction, - voir aussi [21] -

$$CO_2 + ZnO \longrightarrow CO_3Zn \quad .$$

Nous avons étudié la réaction photochimique :

$$H_2O + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons H_2O_2 - Q \quad .$$

L'énergie Q est de l'ordre de 1 eV, mais l'énergie d'activation (et l'énergie des photons nécessaire pour la réaction chimique directe en phase gazeuse) est de l'ordre de 5 à 6 eV.

En phase aqueuse, on fait chimisorber O_2 sur du ZnO dans l'obscurité, puis on débarrasse la solution de tous les gaz dissous (ou physisorbés).

En illuminant alors avec la lumière visible, on peut séparer un filtrat contenant 10^{-4} mole/l de H_2O_2 .

Ceci prouve que O^- peut réagir sur H_2O et que le produit formé peut se photodésorber en donnant H_2O_2 .

Nous avons de nouveau mesuré la hauteur des barrières et la conductivité en fonction du temps.

Nous avons donc étudié les chimisorptions séparées et simultanées de O_2 et H_2O dans l'obscurité et avec éclairement.

Il semble que les ions O^- réagissent sur les molécules H_2O chimisorbées faiblement pour donner des ions $H_2O_2^-$, la lumière intervient alors pour photodésorber H_2O_2 .

4° LES MONOCRISTAUX DE RUTILE

Les monocristaux de ZnO susceptibles d'être obtenus ne dépassant pas 0,2 mm de diamètre, nous avons voulu utiliser un corps monocristallin ayant une bande interdite voisine de celle de ZnO.

Il nous a semblé intéressant de prendre le rutile (TiO_2), dont la largeur de bande interdite est de l'ordre de 3 eV [4] . Les monocristaux de rutile fabriqués par la Société "LINDE" (U.S.A.) se présentent sous la forme de troncs de cône pouvant atteindre 15 mm de diamètre sur 50 mm de long. Ils sont fabriqués par la méthode de VERNEUIL, (fusion dans la flamme d'un chalumeau oxhydrique).

Pour obtenir des échantillons homogènes, il faut tailler des lames perpendiculaires à l'axe de croissance qui peut, sur certains échantillons, être identifié avec l'axe quaternaire cristallographique, grâce à des facettes réparties suivant une symétrie quadratique ou bien par orientation par la méthode de LAUE [2]. En général, nos expériences ont été faites sur des lames perpendiculaires à l'axe c.

Les monocristaux de rutile sont assez durs (dureté de la topaze), mais cassants. Ils craignent en particulier les chocs thermiques (la moitié des cristaux fournis contenait des mâcles).

Leur température de fusion est de 1.835°C et leur densité est de 4,22 .

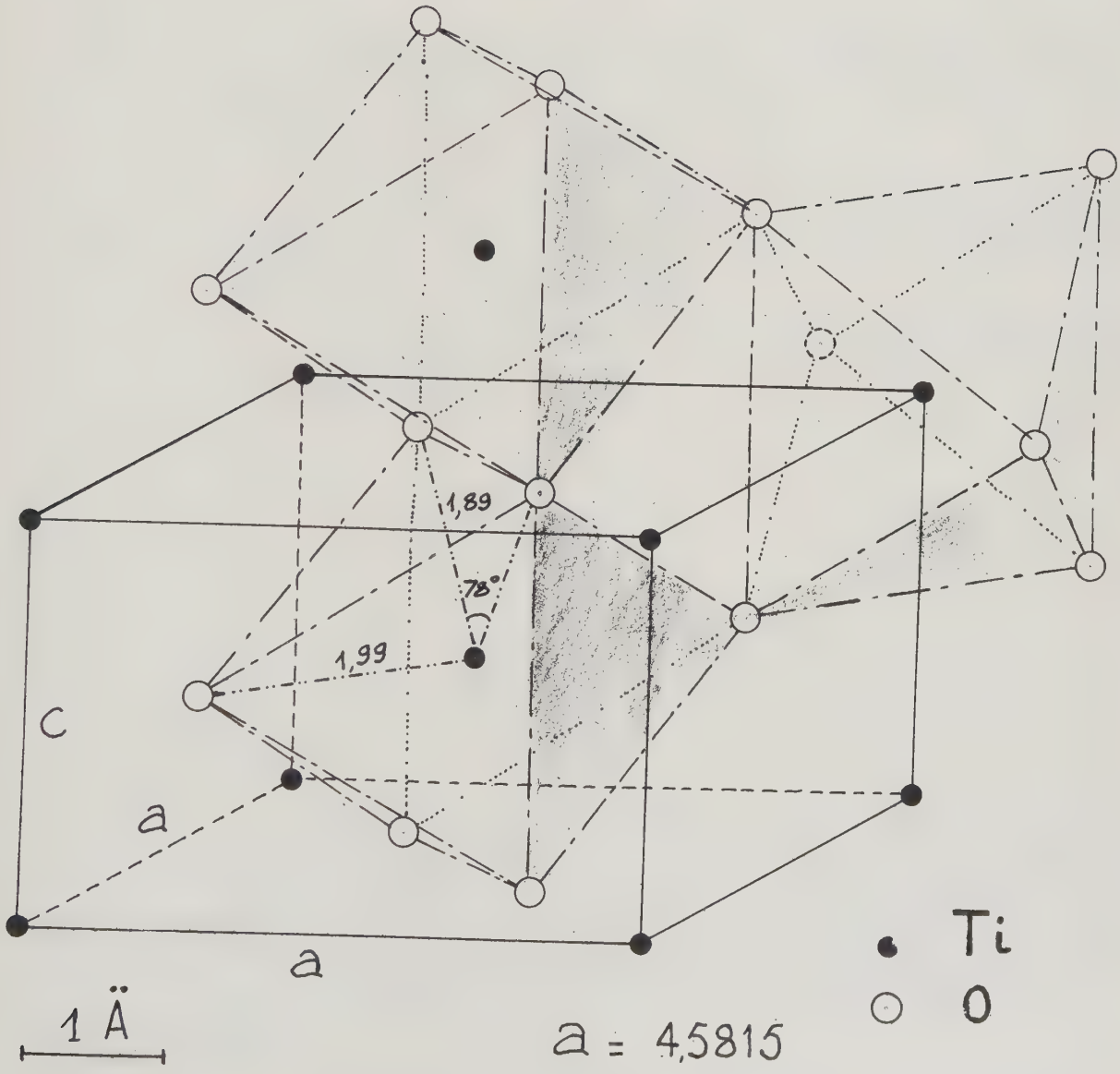
Leur structure cristalline a été bien étudiée (cf [13]), (voir Figure 3).

---

2) Je remercie MM. DUCROS et RIMSKY, du Laboratoire de Monsieur CURIEN, qui ont bien voulu orienter les cristaux.

Fig. 3

Réseau cristallin du Rutile



$a = 4{,}5815$

$c = 2{,}9509$

$\frac{c}{a} = 0{,}644$

Chaque ion de Ti^{+4} est entouré de 6 ions O^{-} disposés aux sommets d'un octaèdre allongé.

Le cristal appartient au système quadratique et les liaisons O - Ti - O - O - Ti - O forment des lignes perpendiculaires entre elles et à l'axe 4/. Les liaisons Ti = O sont à la fois covalentes et ioniques.

Le caractère covalent des liaisons explique certaines propriétés physiques, par exemple le fait que le rutile soit pratiquement insoluble dans tous les solvants, sauf partiellement dans FH .

Par contre, la partie ionique de la liaison a pour conséquence la grande mobilité des ions oxygène. Ces ions sont mobiles de part et d'autre de leur position d'quilibre.

La constante diélectrique statique est beaucoup plus grande que la constante optique.

$$\left| \begin{array}{l} K_c = 166 \\ \\ K_a = 89 \end{array} \right| \quad \text{pour} \quad f = 10^6 \text{ Hz}$$

$$\left| \begin{array}{l} N_{D,c} = 2,903 \\ \\ N_{D,a} = 2,616 \end{array} \right| \quad \text{d'où} \quad \left| \begin{array}{l} K_{opt,c} = 8,43 \\ \\ K_{opt,a} = 6,84 \end{array} \right| \quad \text{pour} \quad \lambda = 0,589\ \mu$$

De plus, ils peuvent se déplacer entre les octaèdres empilés du cristal (voir Figure 3). Ceci explique la facilité avec laquelle apparaissent des effets de polarisation dus à l'entraînement des ions par le champ électrique (voir Chapitre I). Des expériences récentes [24] semblent montrer que ces effets sont bien plus importants le long de l'axe c.

D'ailleurs, on n'observe pas en général la mobilité des ions oxygène, mais plutôt celle des lacunes d'ion oxygène.

Le rutile même "pur" est en effet non stoechiométrique et se trouve être de type N. La résistivité, mesurée par pertes diélectriques à 1.000 Hz, atteint 10^{13} ohm.cm [3] .

Les lacunes peuvent être simplement ou doublement ionisées, les énergies d'ionisation correspondantes sont de 0,75 eV et 1,18 eV, mais D.C. CRONEMEYER [5] a mis en évidence l'existence de bandes d'impuretés, par interaction entre les lacunes. Si bien que l'énergie d'ionisation peut être plus faible si le rutile est suffisamment impur.

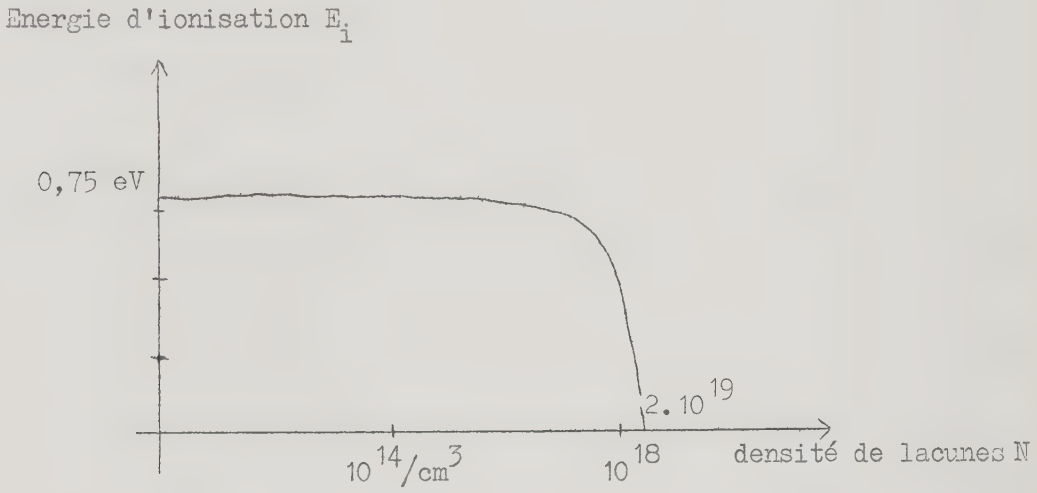


Figure 4 - D'après CRONEMEYER.

Chapitre I

PREPARATION DES ECHANTILLONS MONOCRISTALLINS

1° ROLE DES PORTEURS DANS LA CHIMISORPTION

Les monocristaux de départ sont pratiquement isolants 10^{13} ohm.cm [3] ; ceci rend les mesures électriques extrêmement délicates. (Il serait nécessaire d'utiliser des appareils de mesure alternatifs ayant une impédance d'entrée de 10^{15} ohm, soit 1 pF à 10^{-4} Hz).

De plus, la densité de porteurs est beaucoup trop faible. Un échantillon dont la résistivité est de 10^{13} ohm.cm contient 10^{6} porteurs par cm^3 si on admet, d'après D.C. CRONEMEYER [4], une mobilité de 1 $cm^2/V.s$. Comme chaque atome pour se chimisorber doit piéger un électron libre [34] [37] , si la densité de porteurs libres est trop faible, la vitesse de chimisorption sera trop petite pour être observable.

En effet, sauf au voisinage de l'équilibre, la vitesse de chimisorption vaut [34] :

$$\frac{dn_c}{dt} \simeq \frac{1}{2} C_n \bar{V}_n n_p n_o \exp\left(-\frac{qH}{kT}\right) \quad ,$$

C_n étant la section de capture des électrons sur l'oxygène,

$\bar{V}_n$ - la vitesse thermique des électrons,

n_p - la densité d'atomes physisorbés,

n_c - la densité d'atomes chimisorbés,

n_o - la densité d'électrons au bas de la barrière de hauteur H.

La conductance par carré de l'échantillon vaut :

$$S = \mu q n_o (L - w) \quad ,$$

w = épaisseur de la barrière,

L = épaisseur de l'échantillon.

Soit $S_o = \mu\, q\, n_o\, L$ la conductance maximum ;

$$\left|\frac{dS}{dt}\right| = \mu\, q\, n_o\, \frac{dw}{dt} \quad .$$

Or :

$$n_c = N\, w \quad ,$$

N étant la densité d'impuretés ionisables.

D'où :

$$\frac{1}{S_o}\left|\frac{dS}{dt}\right| = \frac{1}{N\,L}\,\frac{dn_c}{dt} = \left(\frac{1}{2}\, C_n\, \bar{V}_n\, n_p\right)\frac{n_o}{N}\,\frac{1}{L}\,\exp\left(-\frac{qH}{kT}\right) \quad .$$

Cette quantité ne peut être inférieure à une certaine limite fixée par la stabilité des instruments de mesure (par exemple $10^{-3}/h$).

La densité d'impuretés ionisables N restant toujours de l'ordre de grandeur de 10^{17} à 10^{18}, les deux paramètres influant sur la vitesse relative sont n_o et L . La densité n_o est le facteur le plus important ; pour l'oxyde de zinc : $n_o \sim 10^{17}/cm^3$, mais pour le rutile, elle ne vaut que $10^6/cm^3$. Il est donc nécessaire d'utiliser des échantillons contenant un assez grand nombre de porteurs libres.

Il ne faut pas non plus que L soit trop grand devant l'épaisseur de la barrière, qui dépend de N. L ne figure pas dans $\frac{dS}{dt}$, mais son augmentation réduit la variation relative :

$$\frac{1}{S_o}\left|\frac{dS}{dt}\right| \quad .$$

Il faut donc introduire des impuretés N facilement ionisables dans l'échantillon, afin que sa résistance soit de l'ordre de 10^5 à 10^7 ohm et que l'épaisseur de la partie conductrice soit de l'ordre de 1 à 10 μ .

Nous avons essayé de réduire le rutile par l'hydrogène, ce qui revient à introduire les lacunes d'oxygène [3] [5] [17] .

On obtient ainsi très facilement des échantillons conducteurs dans tout le volume.

Mais il a été impossible d'obtenir des échantillons d'épaisseur convenable par amincissement mécanique. Le rutile est un matériau dur et fragile à la fois.

Il est donc nécessaire d'opérer sur des échantillons épais (d'environ 1 mm) et rendus conducteurs seulement en surface, ceci ne peut avoir lieu que par une diffusion contrôlée.

Il n'est pas à priori impossible de faire pénétrer une impureté d'une façon déterminée à partir de la surface, ceci est actuellement réalisé industriellement pour la fabrication des jonctions diffusées. Cependant, cela nécessite un programme de température très précis et très délicat à mettre au point, surtout dans le cas d'une réduction par l'hydrogène où à la fois le coefficient de diffusion et la concentration maximum de lacunes en surface varient rapidement avec la température.

Nous avons pu introduire des impuretés (Vanadium par exemple), mais elles n'étaient pas facilement ionisables. Il serait intéressant d'étudier la diffusion d'une impureté convenable, le tungstène par exemple [13].

Mais, dans un pareil cas, on est gêné par la diffusion simultanée des lacunes d'oxygène, à moins d'opérer à haute température en atmosphère oxydante. Dans ce cas, le contrôle de température est beaucoup plus délicat à réaliser.

Il nous a paru préférable de contrôler la pénétration des lacunes en les "entraînant" par un champ électrique perpendiculaire à la surface de l'échantillon.

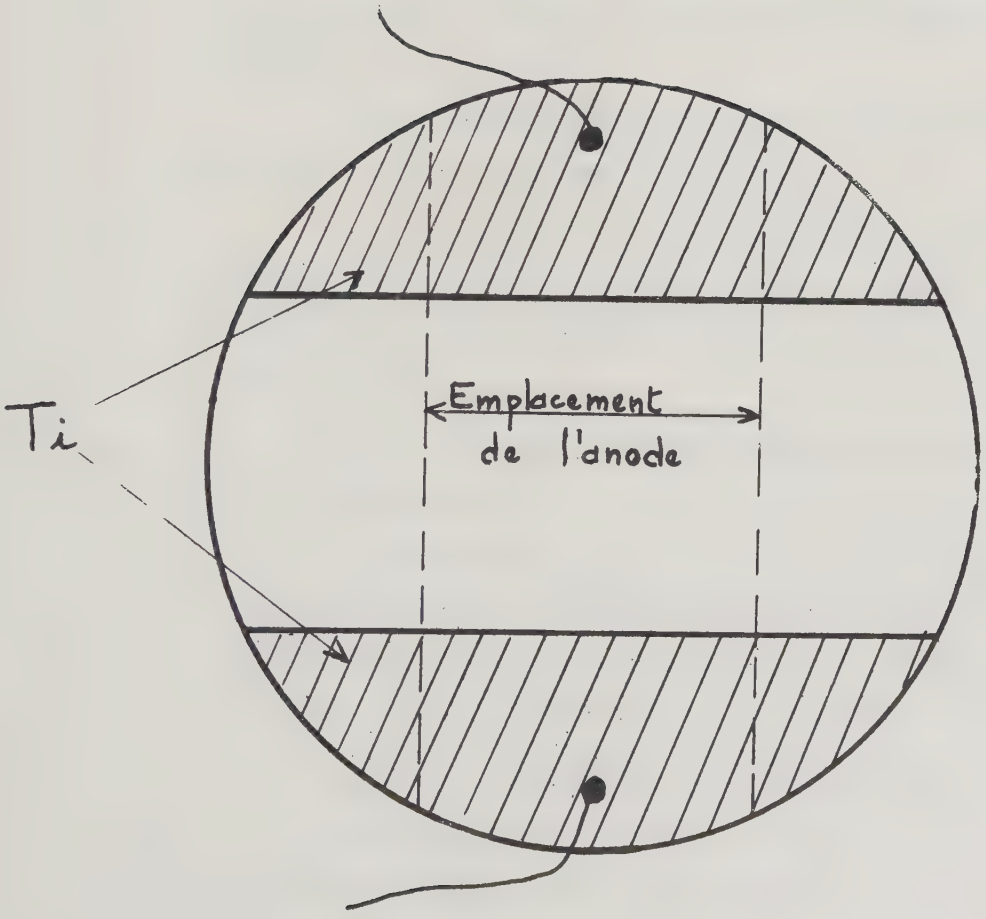
2° FORMAGE DES ECHANTILLONS

Dans l'étude de la conductivité du rutile pur au-dessus de la température ordinaire, nous avons vu apparaître des phénomènes de polarisation.

On peut, par exemple, chauffer sous vide vers 200° à 300°C, une "pastille" de 1 mm d'épaisseur et de 1 cm de diamètre de rutile,

Fig. 5

Forme des échantillons



recouverte sur les deux faces de titane ; elle devient alors légèrement conductrice en surface ($R \sim 10^9$ ohm à la température ordinaire).

Si, de plus, une tension de l'ordre de 1.000 V lui est appliquée pendant le chauffage, un effet plus intense et plus profond se manifeste sous l'anode.

En effet, une attaque à l'eau régale ClH, NO_3H (qui n'attaque pas le rutile) permet d'éliminer le dépôt de titane ; une dissymétrie dans la vitesse d'attaque peut être constatée (due à la formation de Ti_2O_3 à l'anode).

On obtient ainsi un échantillon où la partie qui était située sous l'anode est légèrement transparente ; de plus, sa conductance est de l'ordre de 10^{-6} ohm^{-1}.

Un amincissement mécanique nous permet de vérifier que l'épaisseur ainsi "dopée" peut atteindre 10 μ .

On dépose alors sous vide deux électrodes de titane et l'on chauffe à 150°C afin de provoquer une légère diffusion. Les contacts ainsi obtenus sont pratiquement ohmiques, pour une tension appliquée de quelques volts.

Cette opération fournit un échantillon qui convient pour l'étude de la chimisorption.

Il est cependant nécessaire de contrôler la formation ; au bout d'un certain temps, le courant qui s'était stabilisé vers quelques 10^{-5} A, croît, et peut dépasser 10 mA : l'échantillon est traversé (c'est une forme de claquage des diélectriques).

Il est nécessaire d'arrêter le formage bien avant le claquage.

Pour étudier ce procédé de formation, il est nécessaire de connaître un certain nombre de constantes physiques du cristal, telles que la densité d'impuretés initiales, la variation du nombre de porteurs et du coefficient de diffusion des lacunes avec la température.

3° IMPURETES DANS LES CRISTAUX

Les cristaux contiennent beaucoup d'impuretés (impuretés N d'énergie d'ionisation en général élevée) dont une partie peut être compensée. MOORE [23] a fait une analyse chimique des produits de départ des monocristaux de la Société LINDE.

$$\begin{aligned} \text{Si} &\approx 10^{-4} \\ \text{Al, Mg} &\approx 10^{-5} \\ \text{Cu} &\approx 10^{-6} \quad . \end{aligned}$$

Connaissant les impuretés principales, nous avons fait une analyse par activation, dans une pile.

On irradie un échantillon mince devant la longueur d'absorption avec un flux Φ de neutrons thermiques pendant un temps T.

Soient N la densité d'impuretés, n la densité d'impuretés activées, c'est-à-dire la densité de noyaux qui, ayant absorbé un neutron, sont devenus radioactifs de période τ .

$$\frac{dn}{dt} = (\Phi \, \bar{\sigma}_{ac} \, N) - \frac{n}{\tau} \quad ,$$

où $\bar{\sigma}_{ac}$ est la section efficace d'activation ;

on a :

$$n = n_o = \tau \, \Phi \, \bar{\sigma}_{ac} \, N \left[1 - \exp \left(- \frac{t_o}{\tau} \right) \right]$$

au bout du temps t_o .

Après l'irradiation, le nombre de désintégrations par seconde ν_i dues à l'impureté (i) vaut (V étant le volume de l'échantillon) :

$$\nu_i = -V \, \frac{dn}{dt} = V \, \frac{n}{\tau} \quad ,$$

d'où

$$n = n_o \exp \left(\frac{t_o - t}{\tau} \right) \quad ,$$

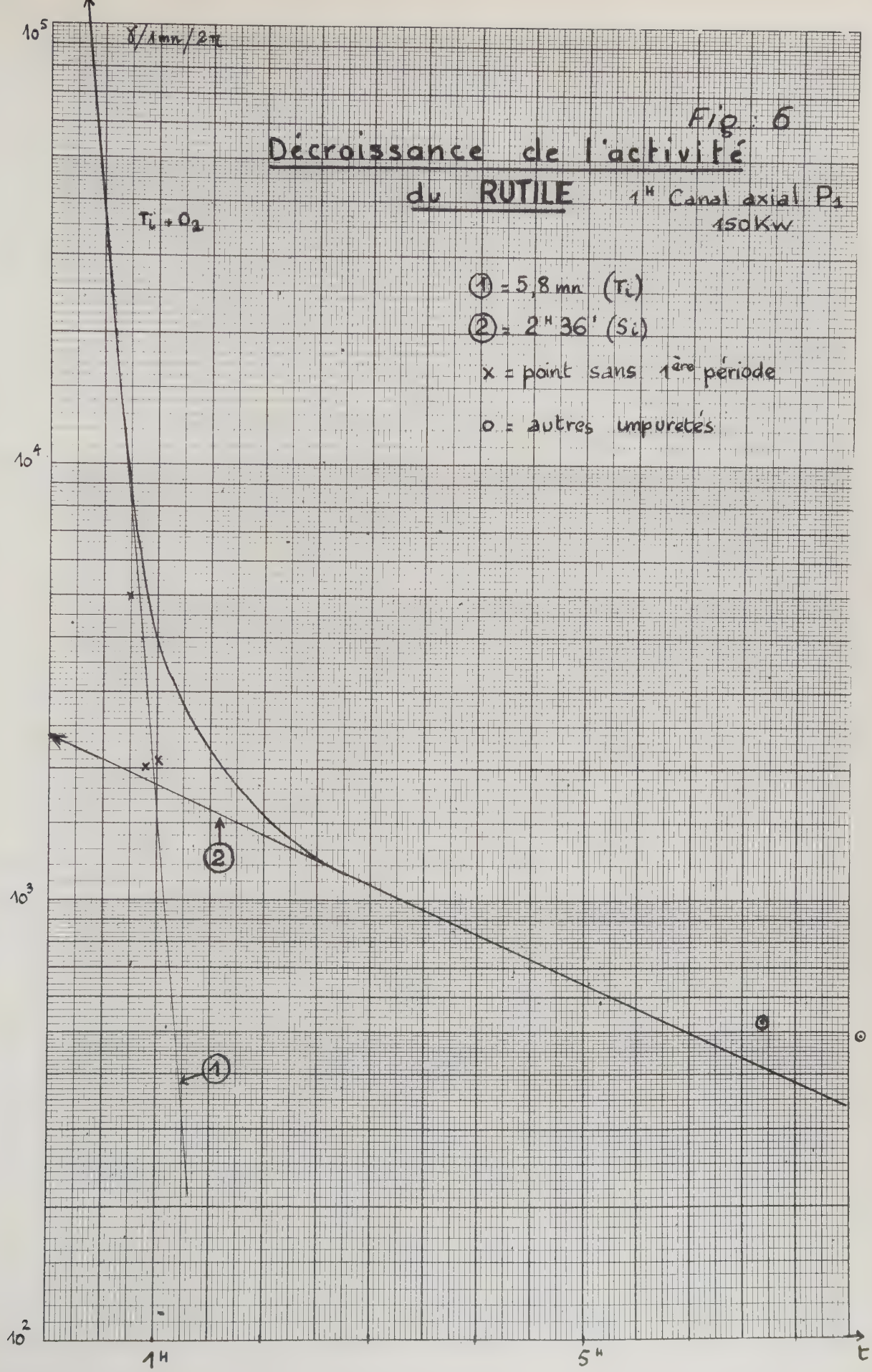


Fig. 6
Décroissance de l'activité
du RUTILE
1H Canal axial P1
150Kw
Ti + O2
① = 5,8 mn (Ti)
② = 2H 36' (Si)
x = point sans 1ère période
o = autres impuretés
γ/1mn/2π
10^5
10^4
10^3
10^2
1H
5H
t
①
②

$$\nu_i = \frac{V}{\tau} n_o \exp\left(\frac{t_o - t}{\tau}\right) \quad .$$

Le nombre total de désintégrations est la somme de plusieurs exponentielles qui sont dues aux différents constituants du matériau.

On a porté sur la figure 6 l'activité de l'échantillon en fonction du temps.

Nous sommes ici dans un cas favorable : pour TiO_2 , $\bar{\sigma}_{ac}$ et τ sont faibles, d'après les tables [35] :

O : $\bar{\sigma}_{ac} < 10^{-6}$ barn $\qquad \tau = 30$ s

Ti : $\bar{\sigma}_{ac} = 0,05 \times 0,14$ barn $\qquad \tau = 5,8$ mn .

On peut, en portant $\log \nu$ en fonction de t, séparer la décroissance de Si des autres éléments, et en extrapolant au temps t_o , on obtient :

$$\nu_i (t_o) = V \Phi \bar{\sigma}_{ac} N \left[1 - \exp\left(-\frac{t_o}{\tau}\right)\right] \quad ,$$

soit ici :

$\Phi = 7.10^{11}$ neutron/cm^3 ,

$\bar{\sigma}_{ac} = 0,031 \times 0,11$ barn [35] ,

$\tau = 2,65$ h ,

$t_o = 1$ h ,

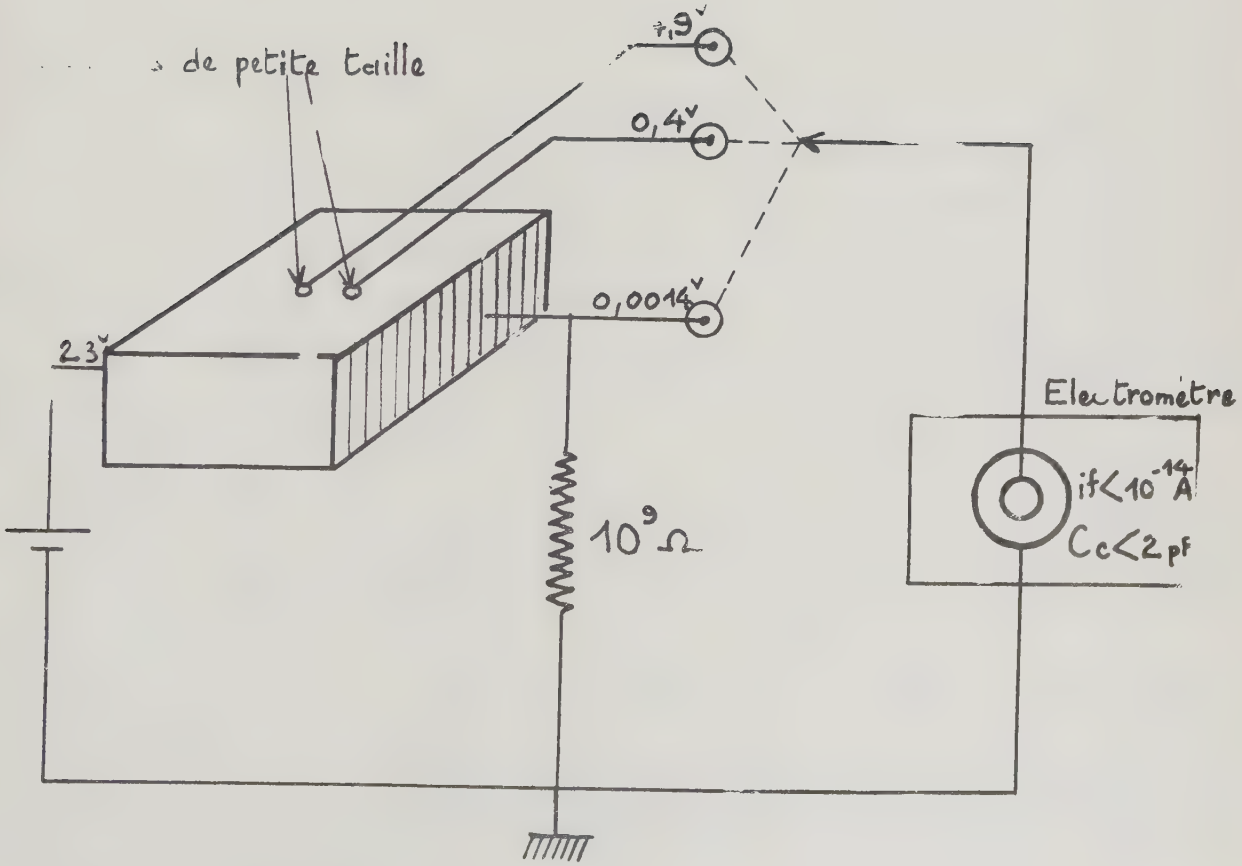
$\nu_{Si} (t_o) = 2 \times 2,5.10^{13}$ γ/mn/4π ;

d'où

$N \sim 3.10^{18}$ atome/cm^3 de Si.

Ce qui est en bon accord avec l'analyse chimique. Les autres impuretés ne sont pas mises en évidence.

Fig. 7 : Mesure de la conductivité (un exemple de répartition de tension est indiqué)



4° CONDUCTIVITE DES ECHANTILLONS EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

a) Méthode à 4 pointes

Nous avons mesuré la conductance d'un cube poli, au moyen de la méthode de THOMSON (méthode à 4 contacts) (Figure 7). Vu la grande résistivité du cristal, il faut appliquer de fortes tensions et utiliser un électromètre à très faible capacité (pour que le temps de lecture ne soit pas trop grand). L'échantillon est isolé électriquement au moyen de polythène - insensible à l'humidité - et placé dans une boîte métallique, placée dans un bain d'huile. Un couvercle en polystyrène expansé réduit les échanges thermiques avec l'atmosphère. Un thermomètre dans le bain et un autre dans l'air de la boîte indiquent à 1 ou 2 degrés près la même température au cours d'un refroidissement lent.

L'électromètre est connecté successivement (Figure 7) entre sondes et masse, puis aux bornes de la résistance. On constate l'existence de barrières aux contacts : pour une tension d'alimentation de 23 V, les tensions mesurées sont respectivement de 4,9 V , 0,4 V et 0,0014 V (soit un courant de $1{,}4.10^{-12}$ A). La méthode élimine les résistances de contact. La conductivité trouvée est de même ordre de grandeur que celle mesurée par pertes diélectriques [3] à une fréquence suffisamment élevée.

Le résultat des mesures est reporté sur la figure 8 où l'on a tracé la courbe Log σ^- en fonction de $\frac{1}{T}$. Les points sont à peu près alignés et vérifient la loi :

$$\sigma^- = \sigma_o^- \exp - \frac{E_o}{kT} \qquad \text{avec} \quad E_o \simeq 1 \text{ eV} \quad .$$

La détermination de la nature de ces impuretés est délicate. Ce ne sont pas des lacunes d'oxygène, car leur énergie d'ionisation est de 0,75 eV .

Il est plus probable que ce sont des impuretés donatrices (par exemple Si) compensées par des impuretés acceptrices.

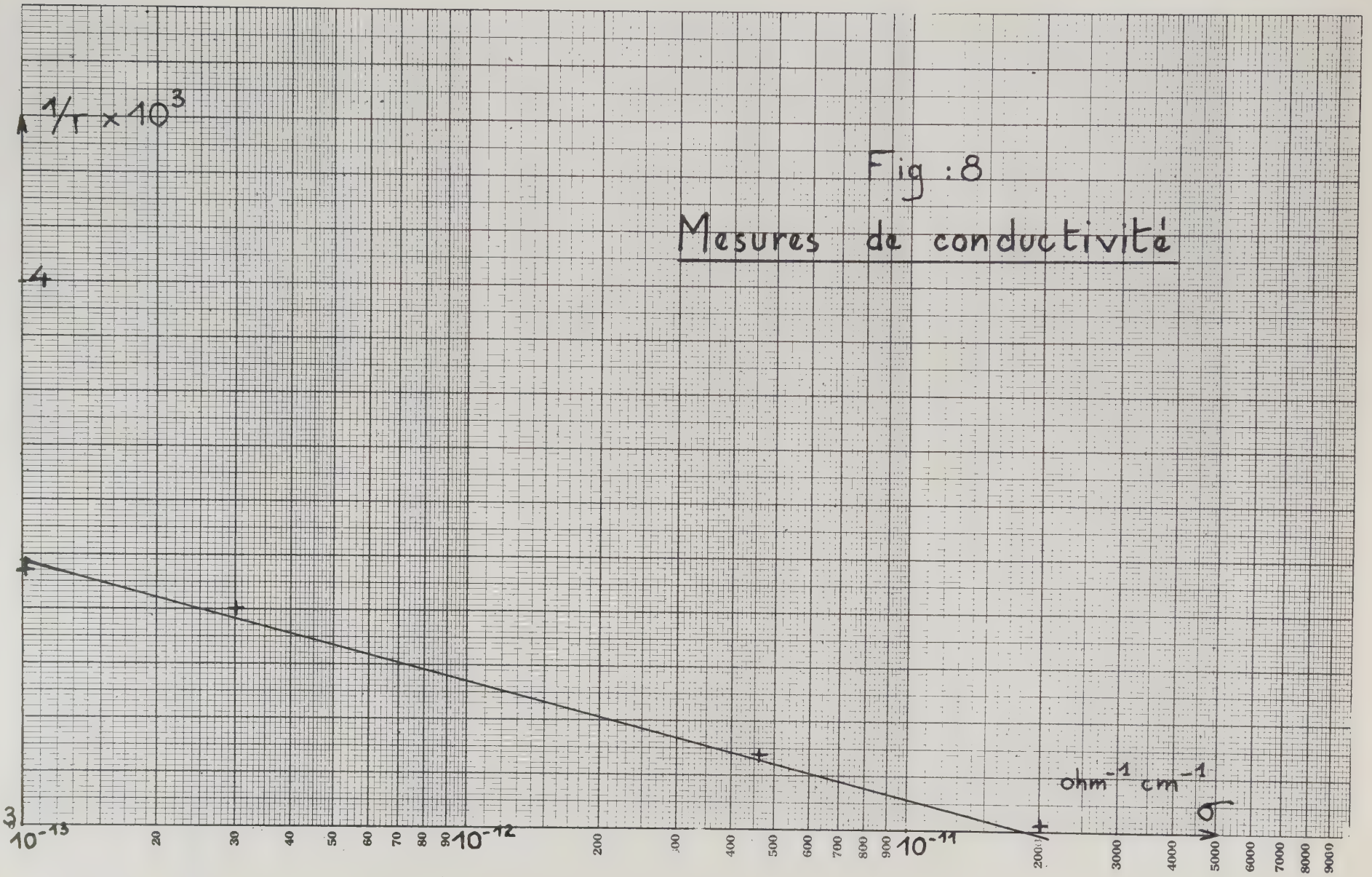


Fig : 8

Mesures de conductivité

En effet, nous avons vu que la densité d'électrons libres est de $10^6/cm^3$.

L'application de la loi d'action de masse nous donne :

$$n\,(N_A + n) = 2\,M_c\,(N_D - N_A - n)\,e^{-E_i/kT} \quad .$$

Si on suppose $N_A < n < N_D$, on obtient :

$$n^2 = 2\,M_c\,N_D\,e^{-E_i/kT} \quad ,$$

$$2\,M_c \sim 3.10^{19} \quad \text{(en supposant } m_e \sim m\text{)} \quad ,$$

n varie comme $e^{-E_i/2kT}$, d'où $E_i = 2$ eV .

La valeur de N_D obtenue est absurde :

$$N_D = \frac{n^2}{2\,M_c}\,e^{E_i/kT} = \frac{10^2}{3.10^{19}} \cdot 10^{35} > 10^{27} \quad .$$

Si, au contraire, on suppose $n < N_A < N_D$, on obtient :

$$n\,N_A = 2\,M_c\,N_D\,e^{-E_i/kT} \quad ,$$

n varie alors comme $e^{-E_i/kT}$, d'où $E_i = 1$ eV .

Si nous supposons alors $N_D = 3.10^{18}$:

$$N_A = \frac{2\,M_c\,N_D}{n}\,e^{-E_i/kT} = \frac{3.10^{19} \times 3.10^{18}}{10^6 \times 3.10^{17}} = 3.10^{14} \quad ,$$

ce qui est raisonnable.

b) Contacts "ohmiques"

Nous avons essayé de préparer des contacts "ohmiques".

Pour cela, nous avons déposé, par évaporation, sous vide, une couche de titane sur du rutile chauffé à 100^oC .

On peut vérifier, en déposant 4 contacts sur un échantillon, que, pour une tension appliquée de 1,5 V, la chute de tension est à peu près régulière le long de l'échantillon.

Si une tension est appliquée aux bornes de l'échantillon, le courant de déplacement devient nettement inférieur au courant de conduction au bout d'un temps qui, à 20°C, peut atteindre 6 mn .

On peut alors essayer de mesurer directement la conductance de l'échantillon. Pour cela, nous appliquons une tension inférieure à 1 V aux bornes de l'échantillon. La mesure du courant se fait, soit au moyen d'un galvanomètre, soit en mesurant avec un microvoltmètre électronique la tension aux bornes d'une résistance de 10^6 ohm. Des effets de polarisation apparaissent. Pour les éliminer, nous inversons la tension d'alimentation toutes les 100 secondes au moyen d'un générateur de signaux carrés, l'erreur due au courant de déplacement est alors inférieure à 30°/o.

Le résultat de ces mesures est très différent des résultats précédents. L'échantillon est devenu bien plus conducteur qu'avant traitement.

Le résultat de quelques mesures est porté sur la figure 9.

Nous pouvons représenter la conductance S par la loi :

$$S = S_o \exp\left(-\frac{qE_o}{kT}\right) \quad .$$

Mais S_o et E_o dépendent du traitement antérieur de l'échantillon et de l'atmosphère dans laquelle se font les mesures (vide ou air).

Si la température maximum atteinte au cours d'une série de mesures ne dépasse pas la température maximum atteinte au cours de traitements précédents, les mesures sont reproductibles, sinon S_o augmente quand le chauffage a eu lieu sous vide et diminue pour un chauffage à l'air. Enfin, les contacts étant faits sur les deux faces d'une pastille, la conductance diminue d'un facteur 100 après un léger meulage des bords.

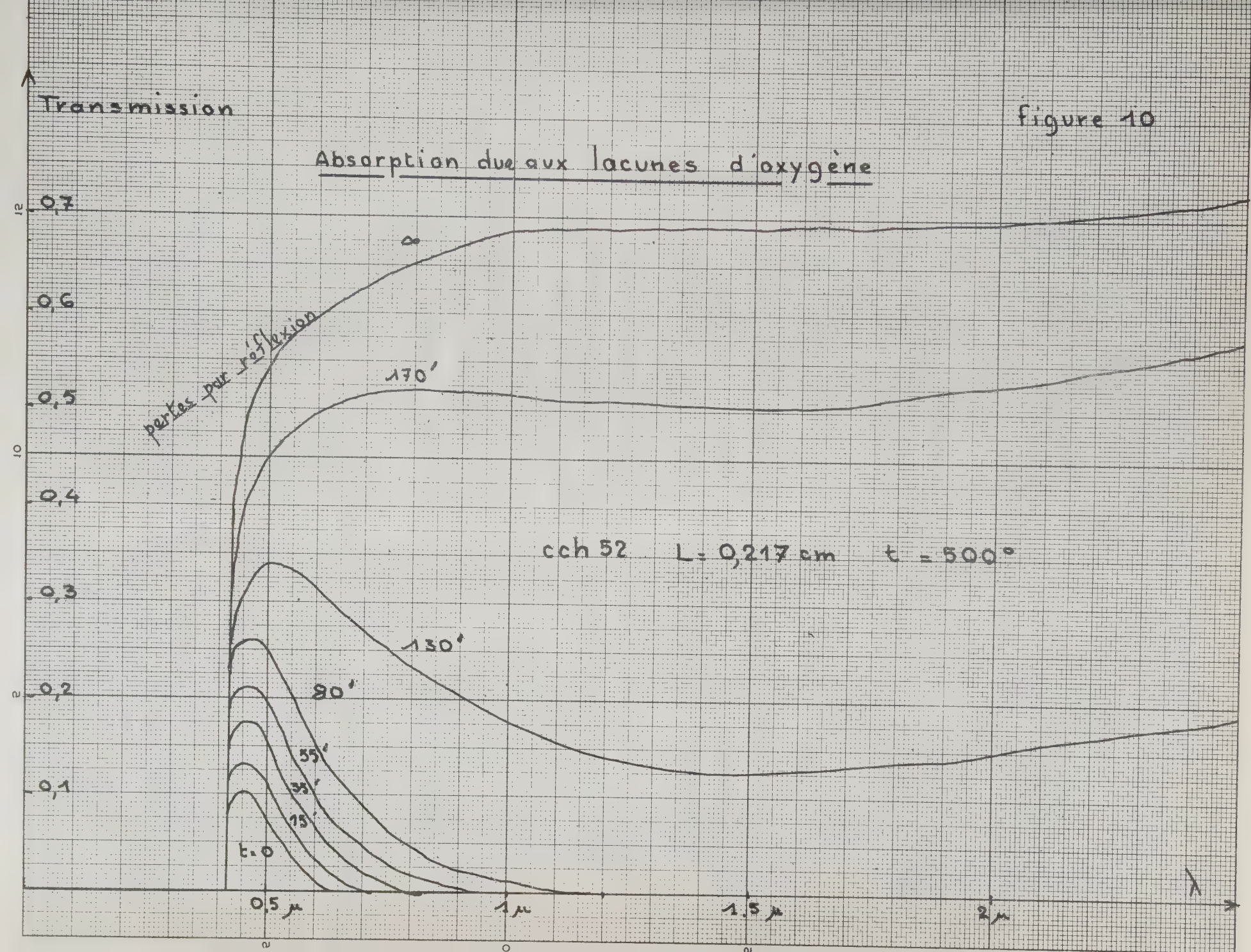

Transmission
Absorption due aux lacunes d'oxygène
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
∞
pertes par réflexion
170'
130'
90'
55'
35'
15'
t.0
cch 52 L = 0,217 cm t = 500°
0,5 μ
1 μ
1,5 μ
2 μ
λ

figure 10

Sur la figure 9, la courbe I représente la variation de S au cours d'un chauffage à l'air, et la courbe II, lors d'un refroidissement sous vide pour le même échantillon qui a été chauffé sous vide jusqu'à 250°C. La courbe III a été relevée sur un échantillon qui n'a été chauffé qu'à 150°C .

Les énergies d'activation mesurées se rapprochent de celle observées sur Ti_2O_3 [24] . Ces résultats peuvent s'expliquer par une conductivité superficielle due à une couche extrêmement mince de Ti_2O_3 .

5° MESURE DU COEFFICIENT DE DIFFUSION DES LACUNES D'OXYGENE [3]

Aux lacunes d'oxygène, on doit associer, d'après CRONEMEYER, une bande d'absorption extrêmement large [4] dont le maximum est situé vers 1,5 μ, mais qui s'étend jusqu'à la limite d'absorption fondamentale (0,4 μ) (voir Figure 10).

Si on recuit à l'air un échantillon qui contient des lacunes, on observe une disparition de cette absorption, d'où une méthode pour mesurer le coefficient de diffusion D [9] .

Un échantillon, poli optiquement, d'épaisseur L, est chauffé vers 650°C dans l'hydrogène jusqu'à ce qu'il soit presque complètement opaque. A cette température, D est très élevé, et l'on admet que cette opération a introduit une densité de lacunes N_o uniforme dans l'échantillon.

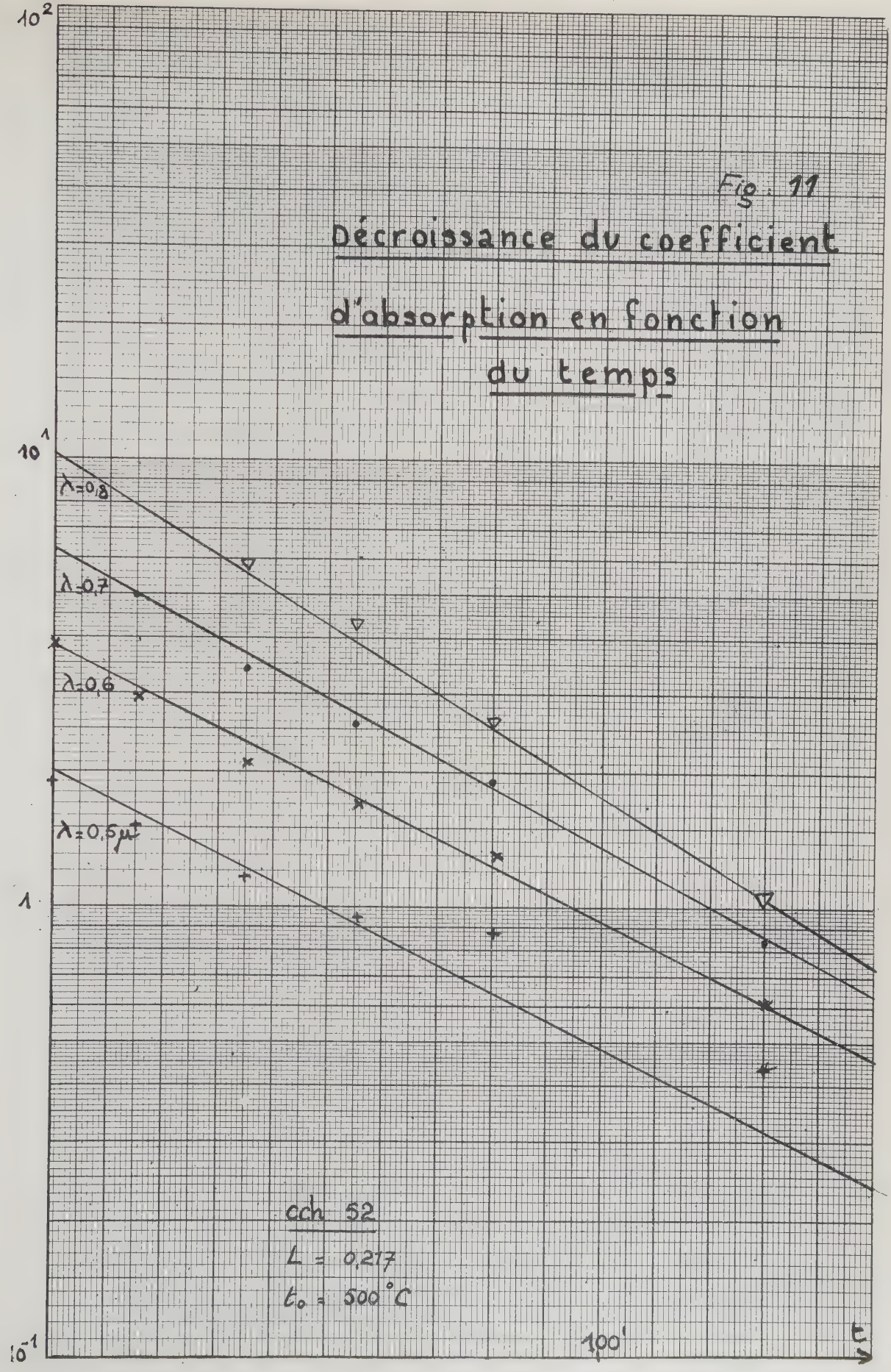
On procède alors à un "recuit" à l'air à température plus basse (450°C à 550°C), la densité de lacunes en équilibre avec l'atmosphère est alors presque nulle. On observe alors une disparition progressive des lacunes qui diffusent vers la surface.

---

3) Ces expériences ont été faites en collaboration avec M. GARINO CANINA au Laboratoire de recherches spéciales de la Verrerie de SAINT GOBAIN.

Fig. 11

Décroissance du coefficient d'absorption en fonction du temps



L'étude d'un tel problème est bien classique. Soit $N(x,t)$ la densité des lacunes.

Dans le volume, on écrit l'équation de diffusion :

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} \quad .$$

On suppose qu'à la surface, $N = 0$, et on connaît :

$$N(x,\ t = 0) = N_o \quad .$$

C'est le problème de la diffusion de la chaleur dans un mur en contact parfait avec l'extérieur. La solution est bien connue [33] .

Si on pose $x' = \pi \frac{x}{L}$, et si $f(x')$ est la densité initiale,

$$N(x',t) = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \sin(n\,x') \exp\left[-\left(\frac{n\,\pi}{L}\right) D^2\, t\right] \quad ,$$

où $B_n = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} f(x') \sin nx'\, dx'$;

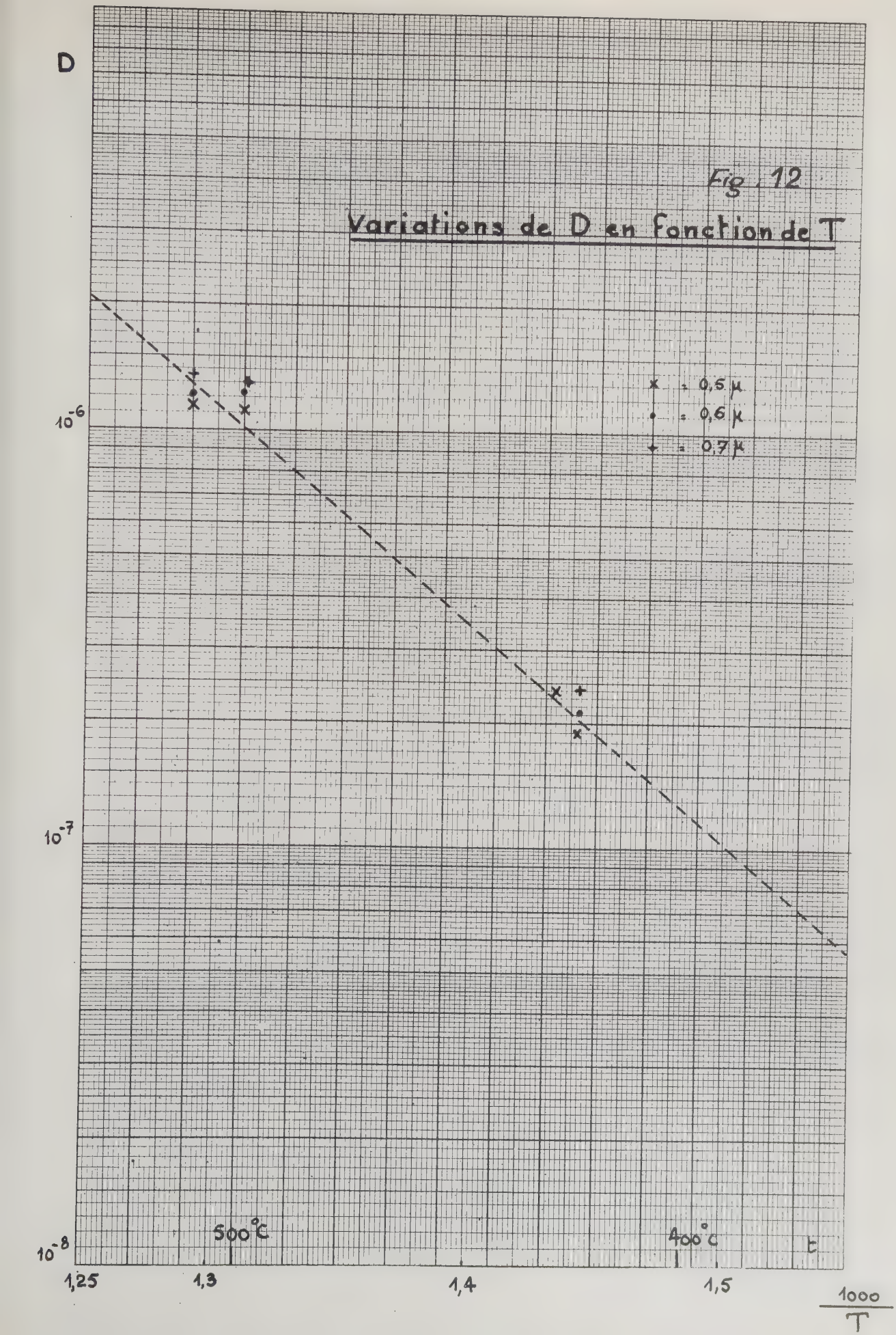
ici : $f(x') = N_o$, d'où

$$N(x',t) = N_o \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{4}{\pi\,(2\,\nu+1)} \sin\left[(2\,\nu+1)\,x'\right] \exp\left[-\frac{(2\,\nu+1)^2 \pi^2}{L^2} D\,t\right].$$

Au bout d'un temps très court, tous les termes où $\nu \neq 0$ deviennent négligeables devant le premier, d'où :

$$N \simeq \frac{4}{\pi} \sin\left(\frac{\pi\,x}{L}\right) \exp\left[-\frac{\pi^2}{L^2} D\,t\right] \quad .$$

Pratiquement, l'échantillon étant placé dans le four depuis un temps t_1 , on le retire, puis on le refroidit rapidement jusqu'à la température ordinaire afin de "tremper" la distribution $N(x,t_1)$. On mesure alors l'absorption Z de l'échantillon qui est ensuite replacé dans le four pendant un temps t_2 , etc.


D
Fig. 12
Variations de D en fonction de T
x = 0,5 µ
• = 0,6 µ
+ = 0,7 µ
10⁻⁶
10⁻⁷
10⁻⁸
500°C
400°C
E
1,25
1,3
1,4
1,5
1000/T

On admet une absorption optique proportionnelle à N :

$$\alpha = \lambda N$$

$$Z = \int_0^L \alpha \, dx = 2 \lambda L \exp\left[-\frac{\pi^2}{L^2} D t\right] ,$$

d'où la loi

$$\frac{d \text{ Log } Z}{dt} = -\frac{\pi^2}{L^2} D .$$

Log Z doit donc varier linéairement avec le temps (Figure 11), et la mesure de la pente donne une mesure de D.

Pour mesurer Z, si on se place dans un domaine où l'absorption n'est due qu'aux lacunes, le coefficient de transmission T vaut [7] :

$$T = \frac{(1 - R^2)e^{-Z}}{1 - R^2 e^{-2Z}} \qquad \text{d'où Z .}$$

Les résultats expérimentaux portés sur la figure 11 nous montrent que, pour les mesures faites à différentes longueurs d'ondes, les courbes Log Z en fonction du temps sont des droites parallèles. On obtient la valeur de D correspondant à la température du recuit.

INTERPRETATION DES RESULTATS

Nous avons fait quatre séries de mesures pour des températures de recuit différentes. Ceci nous permet de mesurer l'énergie d'activation E_a du coefficient de diffusion.

On a porté sur la figure 12 , Log D en fonction de $\frac{1}{T}$, nous mesurons alors :

$$E_a = 1,4 \text{ eV} .$$

D suit la loi :

$$D = 2.10^3 \exp\left(-1,4 \frac{q}{kT}\right) \text{ cm}^2/\text{s} .$$

On peut essayer d'extrapoler D vers les basses températures ; les résultats sont reportés sur le tableau 1 et sont d'un ordre de grandeur compatible avec les effets de polarisation observés.

Tableau 1

t °C	400°C	300°C	200°C	100°C	20°C
D cm^2/s	10^{-7} mesuré	2.10^{-8}	5.10^{-11}	7.10^{-16}	5.10^{-21}

Chapitre II

THEORIE DU DEPLACEMENT DES LACUNES SOUS L'ACTION D'UN CHAMP ELECTRIQUE

1° ROLE DE LA CHARGE D'ESPACE

Après le dépôt de titane sur le rutile et avant toute diffusion des lacunes d'oxygène, il existe près de la surface de l'échantillon une barrière de SCHOTTKY dont la hauteur H - égale à la différence entre les travaux d'extraction du métal et de l'oxyde - ne variera pas au cours du traitement ; par contre, la densité d'impuretés croissant au cours du temps, sa longueur diminuera énormément.

Pour que le champ électrique puisse agir sur les lacunes, il faut qu'elles soient ionisées, leur densité décroissant depuis l'interface métal/oxyde, (où elle atteint $N_s = 1{,}6.10^{22}$), densité qui correspond à la solubilité limite du titane dans le rutile [26], jusqu'à pratiquement s'annuler loin à l'intérieur. Nous allons pouvoir distinguer trois régions :

a) Une zone de surface qui, nous le verrons, est extrêmement mince. L'énergie d'ionisation $\mathcal{E}_i$ des lacunes y est pratiquement nulle, et elles sont toutes ionisées. Le champ électrique, dû à la barrière de SCHOTTKY, et la diffusion agissent en sens contraire.

b) Une région conductrice où le potentiel est pratiquement uniforme, la densité électronique étant élevée, les lacunes sont en majorité neutres et se déplacent par diffusion.

La séparation entre ces deux régions sera bien définie, si nous tenons compte des résultats de CROMMEYER [5] de la façon approchée suivante :

$$\mathcal{E}_i = 0 \qquad \text{si} \quad N > N_c = 2.10^{19} \quad ;$$

$$\mathcal{E}_i = 0{,}75 \text{ eV} \qquad \text{si} \quad N < N_c \quad .$$

c) Une région d'entraînement où les lacunes sont suffisamment peu nombreuses pour être ionisées ; elles sont donc entraînées par le champ électrique.

Par suite de la conductance des bords, la région conductrice se trouve être à un potentiel constant, elle joue le rôle d'un écran électrostatique entre les deux autres : le calcul s'en trouve simplifié, car les régions extrêmes sont alors électriquement indépendantes l'une de l'autre.

D'autre part, le traitement ayant lieu sous vide, il apparaît une conduction superficielle par les bords de la pastille. La mobilité μ_i des lacunes ionisées étant très faible, nous pouvons cependant traiter leur déplacement au voisinage de chacune des faces de l'échantillon comme un problème à une dimension (faces planes infinies). Nous ne chercherons pas à calculer la densité électronique dans tout l'échantillon, nous supposerons simplement que tout le courant électronique passe par les bords, la densité électronique dans la région d'entraînement étant très faible.

Nous pourrons alors traiter le problème à une dimension en reliant les régions conductrices correspondant aux deux faces par un quasi-niveau de FERMI de pente $\frac{\partial \Psi}{\partial x} = E_o q = \text{Cte}$.

Nous supposerons enfin que l'épaisseur de l'échantillon est grande devant l'épaisseur de pénétration des lacunes : par conséquent, E_o est pratiquement égal au quotient de la tension appliquée V_a par l'épaisseur L .

2° EQUATIONS DU SYSTEME

Soient :

$E(x,t)$, le champ électrique;

$V = \frac{1}{q}$. Energie potentielle des électrons;

= - Potentiel électrostatique $\left(E = + \frac{\partial V}{\partial x}\right)$;

$N(x,t)$, la densité des lacunes;

N_i , la densité des lacunes ionisées.

Le flux d'ions vaut :

$$J = - \left[D \frac{\partial N_i}{\partial x} - \mu_i N_i E \right] \quad , \qquad (3)$$

D est le coefficient de diffusion des lacunes,

μ_i est la mobilité des ions.

L'équation de POISSON s'écrit :

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{4 \pi q}{\varepsilon \varepsilon_o} (N_i - n) \quad , \qquad (4)$$

n = densité électronique.

Dans les régions où l'ionisation est constante, l'équation de BERNOUILLI s'écrit sans terme source :

$$\frac{\partial J}{\partial x} = - \frac{\partial N_i}{\partial t} \quad . \qquad (5)$$

3° ZONE DE SURFACE [4]

La diffusion tend à faire pénétrer les lacunes, et la barrière de SCHOTTKY tend à repousser les lacunes ionisées ; il va s'établir un régime stationnaire où le courant total sera nul. Le résultat qu'il importe de déterminer est le temps τ_o nécessaire pour atteindre ce régime.

---

4) Remarque - Dans l'attaque chimique qui suit le formage, une partie de cette région disparaît.

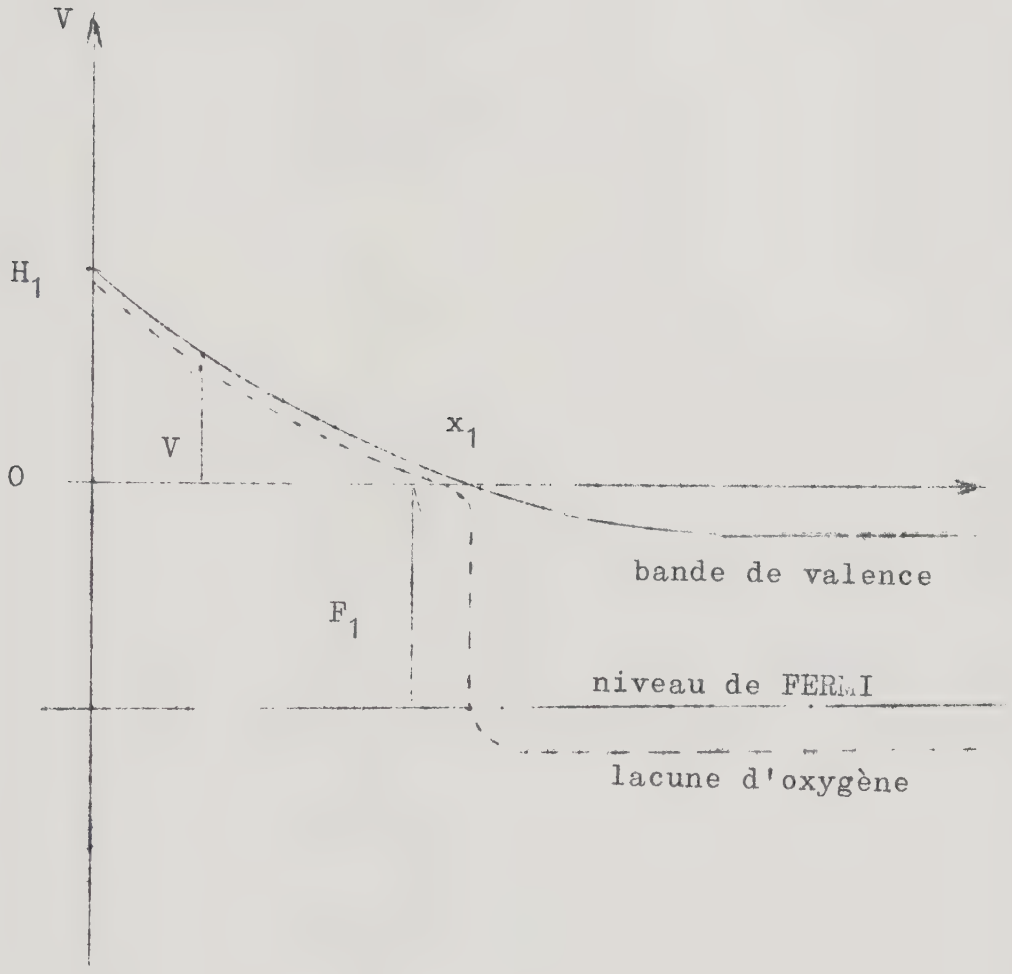


Fig 13

ZONE DE SURFACE

Ceci nécessite la détermination de son épaisseur. Moyennant des hypothèses raisonnables sur la relation entre la mobilité et le coefficient de diffusion, nous pouvons avoir un ordre de grandeur de τ_o .

Enfin, un résultat annexe nous permet de déterminer la densité électronique au bas de la barrière, donc la position du niveau de FERMI dans la région conductrice.

Dans cette région, $N_i = N \gg n$, et (4) s'écrit :

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{4 \pi q}{\varepsilon \varepsilon_o} N \quad .$$

Supposons d'abord la relation d'EINSTEIN vérifiée :

$$D = \frac{kT}{q} \mu_i \quad .$$

Le régime stationnaire correspond à l'existence d'un quasi-niveau de FERMI pour les ions. Prenons (voir Figure 13) l'origine de V au point $x = x_1$ où $N = N_c$. La densité d'impuretés ionisées étant bien plus faible quand $x > x_1$, nous admettons pour simplifier les calculs que $E = 0$ en $x = x_1$.

Le système (3) , (5) devient :

$$\begin{cases} J = - D \left(\frac{\partial N}{\partial t} - \frac{q}{kT} N E \right) \\ \frac{\partial J}{\partial x} = - \frac{\partial N}{\partial t} \end{cases}$$

et admet la solution stationnaire :

$$N = N_c \exp \left(\frac{qV}{kT} \right) \quad , \qquad (6)$$

d'où

$$H_1 = \frac{kT}{q} \operatorname{Log} \left(\frac{N_s}{N_c} \right) = 6,7 \ \frac{kT}{q} = 0,18 \text{ volt} \quad .$$

Pour déterminer la solution en fonction de x, il faut intégrer l'équation de POISSON (4) :

$$\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi q}{\varepsilon} N_c \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) \quad .$$

Nous poserons :

$$\frac{4\pi q}{\varepsilon} N_c = \frac{1}{\lambda_c^2} \quad .$$

Si on tient compte de $E = \frac{\partial V}{\partial x}$, on obtient :

$$\lambda_c^2 \, E \, dE = \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) dV \quad , \qquad (7)$$

d'où

$$dx = \frac{dV}{E} = \frac{\lambda_c^2 \, dE}{\exp\left(\frac{qV}{kT}\right)} \quad . \qquad (8)$$

D'autre part, en intégrant (7), on obtient :

$$\frac{1}{2} \lambda_c^2 E^2 = \frac{kT}{q} \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1\right] \quad ,$$

d'où

$$\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) = 1 + \frac{q}{2\,kT} \lambda_c^2 E^2 \quad ,$$

soit

$$dx = \frac{\lambda_c^2 \, dE}{1 + \frac{q}{2\,kT} \lambda_c^2 E^2} \quad ;$$

on obtient :

$$x = \lambda_c \sqrt{\frac{2\,kT}{q}} \left[\text{Arc tg}\left(\sqrt{\frac{q}{2\,kT}} \lambda_c E\right)\right]_E^{E_s}$$

$$E_s = E\,(x = 0) \quad .$$

En particulier :

$$x_1 = \lambda_c \sqrt{\frac{2\,kT}{q}} \text{ Arc tg}\left(\sqrt{\frac{q}{2\,kT}} \lambda_c E_s\right)$$

$$= \lambda_c \sqrt{\frac{2\,kT}{q}} \text{ Arc tg} \sqrt{\exp\frac{qH_1}{kT} - 1} \simeq \frac{\pi}{2} \lambda_c \sqrt{\frac{2\,kT}{q}} \quad .$$

Numériquement :

$$\frac{1}{\lambda_c^2} = \frac{4\pi q}{\mathcal{E}} N_c = 1{,}5.10^{-8}\ N_c/\text{volt} = 3.10^{11}/\text{volt} \quad ;$$

$$\frac{2kT}{q} = 0{,}05 \text{ volt} \quad (\text{à } 300^\circ\text{C}) \quad ;$$

d'où

$$x_1 = 0{,}6.10^{-6} \text{ cm} = 60 \text{ Å} \quad .$$

Considérons maintenant le cas d'une diffusion pure : il n'y a plus de solution stationnaire, mais les ions ayant pénétré créent une charge d'espace qui tend à absorber toute la barrière de SCHOTTKY. La diffusion s'arrête quand toute la barrière est dans cette zone. En effet, la solution est

$$N = N_s \ \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D\,t}}\right) = N_s \ \text{erfc}\ u \quad .$$

Si on pose : $u = \frac{x}{2\sqrt{D\,t}} = \frac{x}{2\,\lambda_s}$, (4) s'écrit :

$$\frac{\partial E}{\partial u} = \frac{4\pi q}{\mathcal{E}} 2\sqrt{D\,t}\ N_s \ \text{erfc}\ u \quad ;$$

E doit s'annuler à l'infini, d'où :

$$E = \frac{4\pi q N_s}{\mathcal{E}} 2\sqrt{D\,t}\left[u \ \text{erfc}\ u - \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-u^2}\right] \quad .$$

En intégrant une deuxième fois :

$$V = \frac{4\pi q N_s}{\mathcal{E}} D\,t\left[(1+2u^2)\ \text{erfc}\ u + \frac{2u}{\sqrt{\pi}} e^{-u^2}\right] \quad ,$$

la hauteur de barrière créée par les charges vaut :

$$H_1 = \frac{4\pi q N_s}{\mathcal{E}} D\,t = \frac{4\pi q N_s}{\mathcal{E}} \lambda_s^2 \quad ;$$

$$\frac{1}{\lambda_s^2} = 1{,}5.10^{-8}\ N_s/H_1\ (\text{volt}) = 2{,}5.10^{14}/H_1\ (\text{volt}) \quad .$$

Si nous prenons, comme dans le premier cas :

$$H_1 \simeq 0{,}2 \text{ volt} \quad \text{d'où} \quad \frac{1}{\lambda_s^2} = 12.10^{14} \; ;$$

$$\lambda_s = 3.10^{-8} \text{ cm} \; .$$

On calcule l'épaisseur η de la zone de diffusion par

$$\frac{N_c}{N_s} = \text{erfc } u \quad ; \quad u = \frac{\eta}{2\lambda_s} \; .$$

Numériquement : $u = 2{,}6$ d'où $\eta \simeq 5 \lambda_s = 15$ Å .

Ce résultat est comparable à x_1 ; de toute façon, ces distances sont trop voisines des distances interatomiques pour que l'on puisse en déduire autre chose qu'un ordre de grandeur. Néanmoins, nous pouvons calculer les temps de mise en équilibre par la relation

$$\tau \simeq \frac{\lambda_s^2}{D} \; .$$

A partir des valeurs de D, données par le tableau 1, on obtient le tableau 2.

Tableau 2

t °C	20°C	100°C	200°C	300°C
τ s	5.10^6	40	5.10^{-4}	2.10^{-6}

Enfin, nous allons essayer de déterminer la distance entre la bande de conduction et le niveau de FERMI des électrons. Pour cela, nous allons déterminer F_1 (Figure 13) ou, ce qui revient au même, $n_1 = n(x_1)$.

Nous avons vu, au chapitre I, que cette zone réalisait un contact ohmique à basse tension entre le métal et du rutile contenant peu de lacunes ionisées (région b) : sa résistance R_1 est donc inférieure à

10^8 ohm/cm^2 (à froid). La résistance d'une tranche de 1 cm^2 et d'épaisseur dx vaut :

$$dR = \frac{dx}{\mu\, q\, n(x)} = \frac{dx}{\mu\, q\, n_1 \exp\left(-\frac{qV}{kT}\right)} \quad ,$$

soit

$$\sigma_1 = \mu\, q\, n_1$$

$$R_1 = \frac{1}{\sigma_1} \int_0^{x_1} \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) dx = \frac{1}{\sigma_1}\ \lambda_c^{\,2}\ E_s \quad \text{d'après (8)}$$

$$= \frac{1}{\sigma_1}\ \lambda_c \sqrt{\frac{2\,kT}{q}}\ \sqrt{\exp\left(\frac{qH_1}{kT}\right) - 1}$$

$$R_1 \simeq \frac{1}{\sigma_1} \left(\frac{2}{\pi}\, x_1\right) \exp\left(\frac{qH_1}{2\,kT}\right) \quad .$$

Numériquement, on obtient :

$$\sigma_1 > 10^{-13}\ \text{ohm}^{-1}\ \text{cm}^{-1} \quad ,$$

d'où

$$n_1 > 10^6/\text{cm}^3 \quad ;$$

comme

$$n_1 = M_c \exp\left(-\frac{qF_1}{kT}\right) \quad ,$$

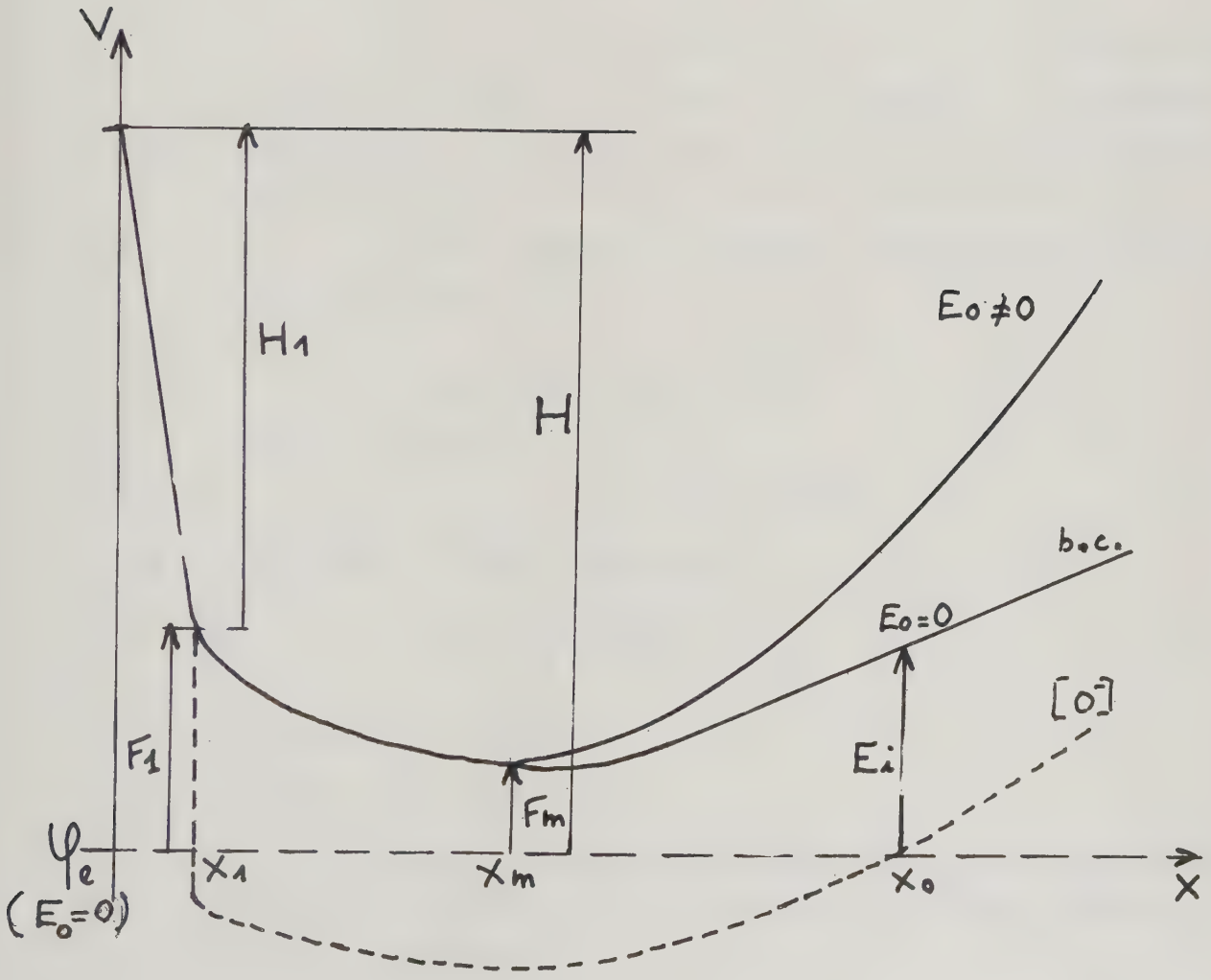
$$F_1 < 30\ \frac{kT}{q} \approx 0{,}75\ \text{eV} \quad .$$

Par conséquent, pour $x > x_1$ (c'est-à-dire dans la région où $N < N_c$), le niveau d'ionisation des lacunes est situé au-dessous du niveau de FERMI φ_e. Les lacunes n'y sont donc que partiellement ionisées.

En conclusion, lorsque D est suffisamment grand (c'est-à-dire si $t > 150^\circ C$), la zone de surface se comporte comme une source de lacunes qui maintient au point x_1 une concentration N_c.

Fig. 14

Région conductrice



4° REGION CONDUCTRICE

Nous avons vu qu'avant traitement, la masse était isolante : φ_e était situé à 1 eV au-dessous de la bande de conduction.

Si nous considérons un échantillon chauffé sans y appliquer de champ électrique, il existe une région de transition entre la surface très rapidement saturée en lacunes et l'intérieur qui est resté isolant. Cette région qui correspond à un minimum de la distance - bande de conduction/niveau de FERMI (voir Figure 14), est conductrice.

Soit x_m le point correspondant au bas de la barrière de SCHOTTKY, nous allons supposer que la densité électronique y est suffisamment grande pour qu'elle puisse jouer le rôle d'un écran électrostatique ; le champ E s'annule donc en x_m et n'a pas d'influence pour $x < x_m$.

Si nous supposons la température suffisamment élevée pour que $N(x_m)$ soit égale à N_c :

$$n(x_m) = \sqrt{2\ M_c\ N_c\ e^{-E_i/kT}}$$

vaut par exemple :

$$3.10^{15}/cm^3 \text{ à } 200^\circ C \ .$$

La longueur de DEBYE correspondante :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon\ kT}{4\ \pi\ q^2\ n}}$$

vaut alors 3.10^{-5} cm .

Enfin, λ_D^2/D vaut 20 s .

Ce dernier temps est suffisamment court pour que l'on puisse admettre $N(x_m) \sim N_c$, ce qui rend le calcul précédent cohérent.

En effet :

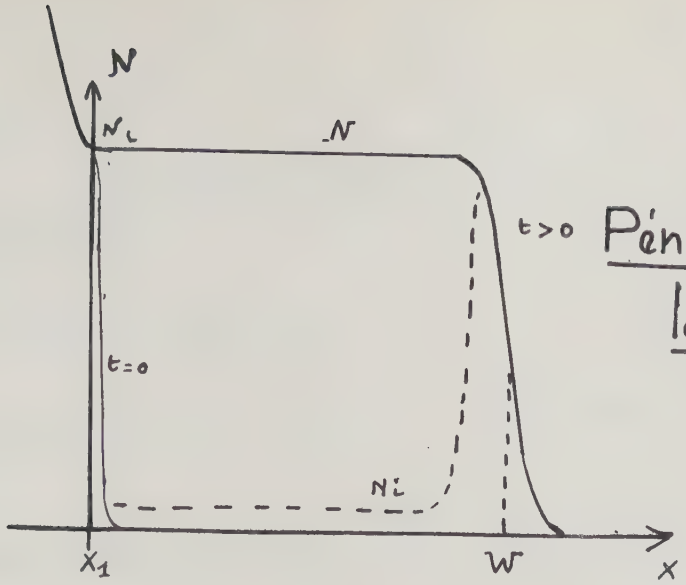
$$F_1 - F_m < \frac{E_i}{2} = 10\ \frac{kT}{q} \ .$$

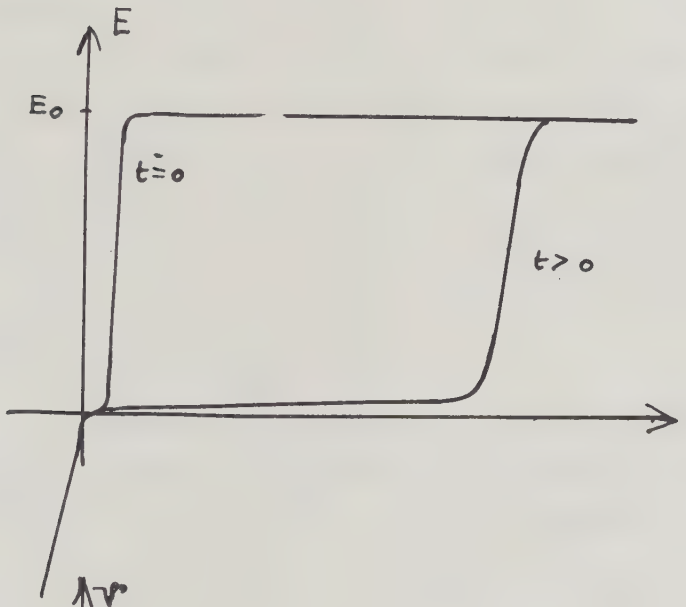
Par conséquent :

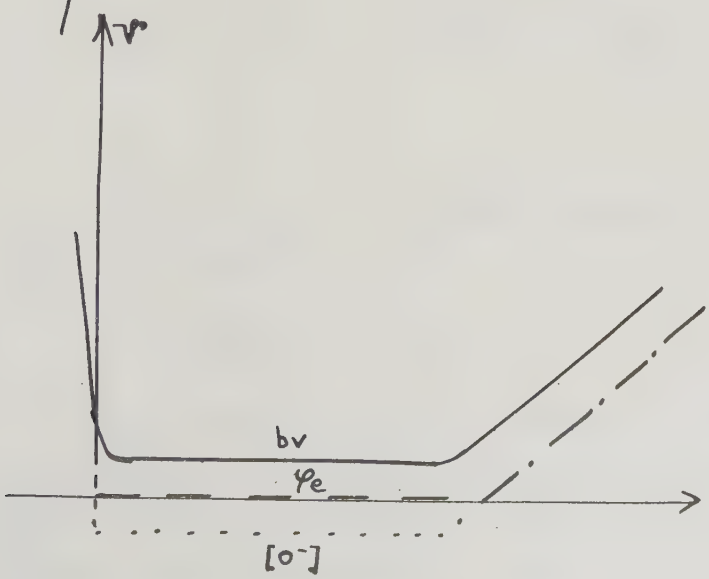
$$x_m - x_1 < \sqrt{10}\ \lambda_D \ .$$

Fig. 15

Pénétration des lacunes







Nous négligerons donc le gradiant de diffusion dans le bas de la barrière.

5° REGION D'ENTRAINEMENT

Dans cette région, il y a, initialement, peu de lacunes ; nous admettons donc que $N(x, 0) = 0$.

Le cas qui nous intéresse est celui où la diffusion est négligeable devant l'entraînement ; il y a propagation d'un front raide de lacunes sous l'action de E_o . Mais, entre la surface et ce front $N \approx N_c$, les lacunes ne sont plus toutes ionisées (voir Figure 15). Ce front sépare donc une région isolante d'une région conductrice. Cette dernière région se raccorde sans transition à la région conductrice étudiée au paragraphe précédent. Pour simplifier l'étude, nous supposerons que toute la barrière de SCHOTTKY est située dans la zone de surface $(F_1 = F_m)$, cette approximation sera d'autant plus valable que le front aura plus avancé.

Puisque $\frac{\partial E}{\partial x} \approx N_i - n$, E ne peut varier que dans la zone de charge d'espace, c'est-à-dire dans le front. E vaut E_o dans la région isolante et est nul dans la région conductrice.

Dans cette dernière région, les lacunes sont peu ionisées et le flux d'ions vaut donc :

$$J = - D \frac{\partial N}{\partial x} \quad .$$

Au contraire, dans la région isolante $N_i \simeq N$, les équations (3) et (4) donnent :

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial N}{\partial x} - \mu_i N E \right) \quad . \qquad (9)$$

Cette équation n'est pas linéaire, car E dépend de N. Nous allons chercher sa solution par approximations successives. Si l'on part d'une distribution $E(x,t)$, $N(x,t)$ est alors solution d'une équation linéaire. Nous prenons la solution qui correspond aux conditions aux limites :

$$\begin{cases} N(0,t) = N_c \\ N(x,0) = 0 \end{cases} .$$

On peut alors recalculer $E(x,t)$ et recommencer. Le raccordement avec la solution correspondant à la région conductrice se trouve facilité par le fait que, si l'on écrit $E = 0$ dans l'équation (9), on obtient une équation de diffusion pure [25] .

Pratiquement, nous prendrons d'abord $E = E_o . 1(x)$, $1(x)$ étant la fonction échelon unité.

Nous obtenons ainsi la position $x = w(t)$ du front. Nous reprenons alors le calcul en posant $E = E_o . 1(x-w)$. La difficulté apparaîtra dans l'expression des conditions aux limites.

Dans l'approximation du premier ordre, (9) se linéarise sous la forme :

$$D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} - \mu_i E_o \, 1(x) \frac{\partial N}{\partial x} - \frac{\partial N}{\partial t} = \mu_i E_o N_o \, \delta(x)$$

valable pour $x > 0$.

D'où, si l'on suppose $D = \frac{kT}{q} \mu_i$:

$$\frac{\partial^2 N}{\partial x^2} - \left(\frac{qE_o}{kT}\right) \frac{\partial N}{\partial x} - \frac{1}{D} \frac{\partial N}{\partial t} = S(x,t) \quad , \qquad (10)$$

d'où [5]

$$N(x,t) = \frac{N_c}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x - \frac{qE_o}{kT} D t}{2 \sqrt{D t}} \right) + \exp \left(\frac{qE_o}{kT} x \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{x + \frac{qE_o}{kT} D t}{2 \sqrt{D t}} \right) \right] .$$

La discussion sur les valeurs numériques est plus commode en utilisant les variables réduites :

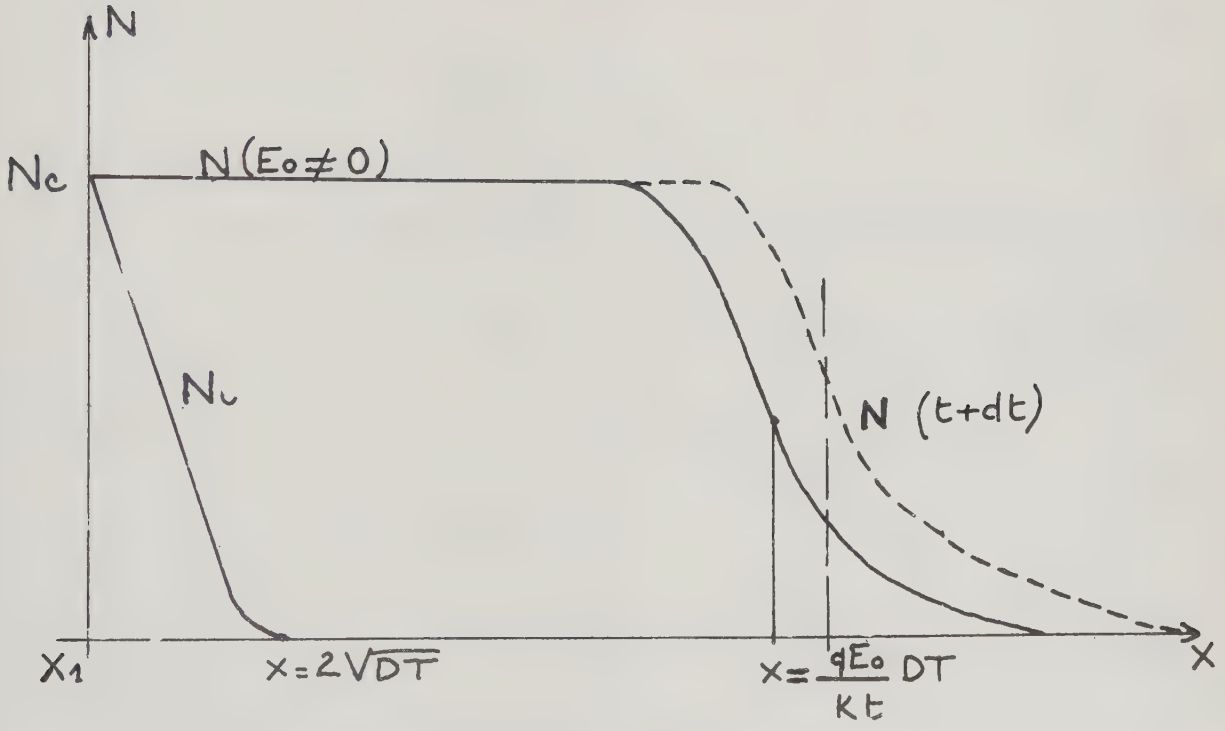
$$\xi = \frac{qE_o}{kT} x \quad , \qquad \theta = \left(\frac{qE_o}{kT}\right)^2 D t \quad .$$

---

5) Voir Appendice 1A .

Fig. 16

Diffusion avec et sans champ électrique.



Prenons deux cas extrêmes :

a) Champ faible : $E_o = 40$ V/mm , T faible = 200°C .

$$\frac{qE_o}{kT} = 10^4 \text{ cm}^{-1} \quad , \quad D = 5.10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s} ,$$

d'où

$$\begin{cases} \xi = 10^4 \, x \quad , \\ \theta = \frac{1}{200} \, t \quad . \end{cases}$$

b) Champ fort : $E_o = 10^3$ V/mm , T élevé = 300°C .

$$\frac{qE_o}{kT} = 2.10^5 \quad , \quad D = 10^{-8}$$

d'où

$$\begin{cases} \xi = 2.10^5 \, x \quad , \\ \theta = 400 \, t \quad . \end{cases}$$

Dans les deux cas, θ atteint rapidement de grandes valeurs.

$$N(\xi, \theta) = \frac{N_c}{2} \left[\text{erfc} \left(\frac{\xi - \theta}{2\sqrt{\theta}} \right) + e^{\xi\theta} \ \text{erfc} \left(\frac{\xi + \theta}{2\sqrt{\theta}} \right) \right]$$

$$\simeq \frac{N_c}{2} \ \text{erfc} \left(\frac{\xi - \theta}{2\sqrt{\theta}} \right) \quad .$$

On peut donc écrire :

$$N(x, t) = \frac{N_c}{2} \ \text{erfc} \left(\frac{x - \frac{qE_o}{kT} D \, t}{2\sqrt{D \, t}} \right) \qquad (11)$$

que l'on peut comparer à la solution pour $E_o = 0$:

$$N_o(x, t) = N_c \ \text{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D \, t}} \right) \quad .$$

On remarque (voir Figure 16) que, mis à part un étalement deux fois plus grand du front, N ne diffère de N_o que par une translation $\frac{qE_o}{kT} D \, t$ que nous poserons égale à **w** .

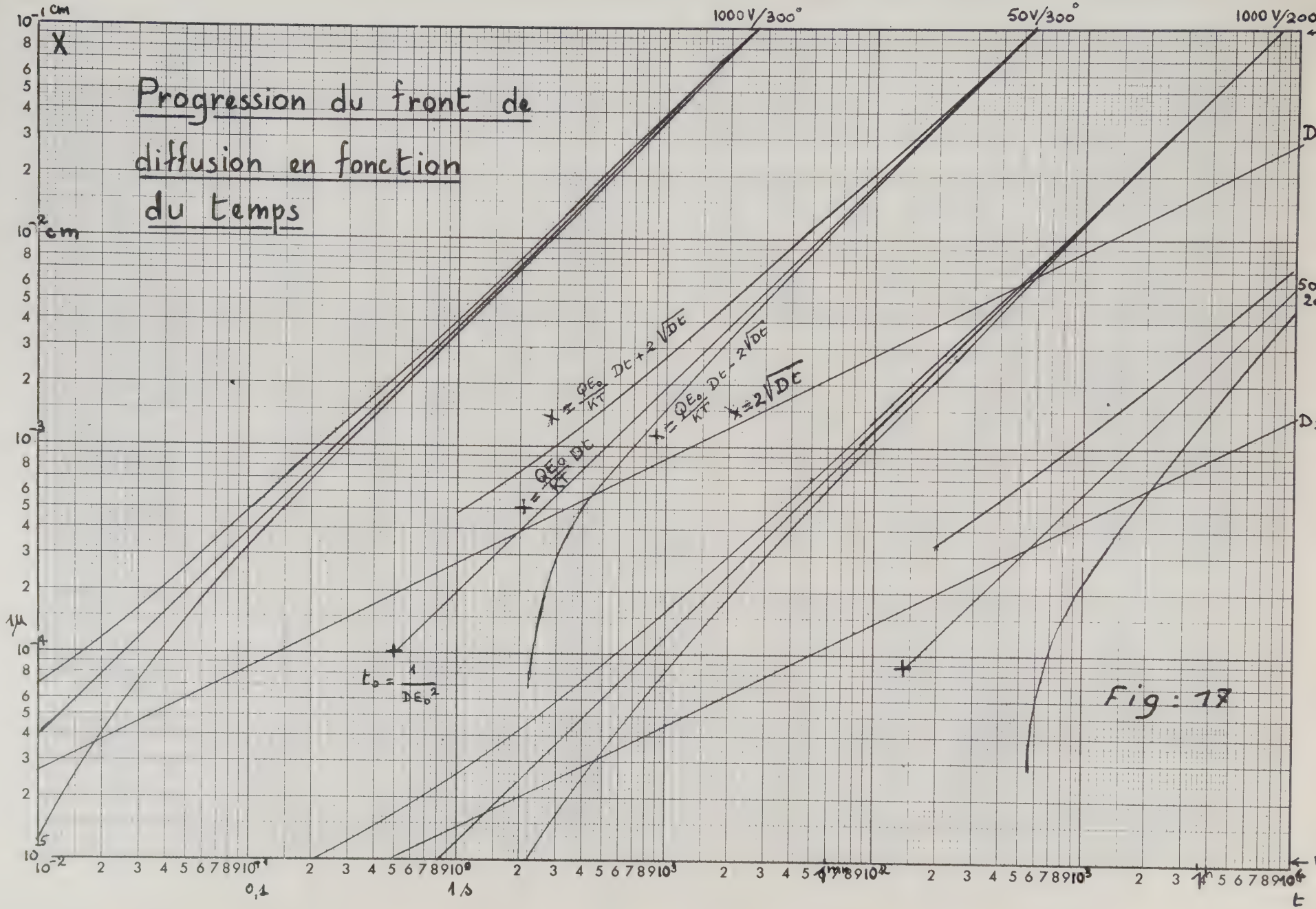

Progression du front de diffusion en fonction du temps
X
1000 V/300°
50V/300°
1000 V/200
D
cm
$X = \frac{QE_0}{KT} Dt + 2\sqrt{Dt}$
$X = \frac{QE_0}{KT} Dt$
$X = \frac{QE_0}{KT} Dt - 2\sqrt{Dt}$
$X = 2\sqrt{Dt}$
$t_0 = \frac{1}{DE_0^2}$
1µ
0,1
1 s
t

Fig : 17

La figure 17 permet de comparer

$$x = \frac{qE_o}{kT} D\,t \pm 2\sqrt{D\,t}$$

et

$$x = 2\sqrt{D\,t}$$

dans différents cas expérimentaux (l'épaisseur L est supposée égale à 1 mm).

Nous pouvons maintenant passer à l'approximation du deuxième ordre :

$$E = E_o \quad 1(x - w)$$

avec $w = \frac{qE}{kT} D\,t = \mu_i\, E_o\, t$.

L'équation (9) s'écrit :

$$\frac{\partial^2 N}{\partial x^2} - \frac{qE_o}{kT} \quad 1(x - w) \quad \frac{\partial N}{\partial x} - \frac{1}{D} \quad \frac{\partial N}{\partial t} = \frac{qE_o}{kT} N_c \, \delta(x - w) .$$

Cette équation se simplifie, si on pose : $x' = x - w$; mais ceci complique les conditions aux limites, car elles sont données pour $x = 0$.

Pour déterminer la solution pour $x' > 0$, il faut connaître :

$$N(w, t) = N_w = N_c\, W(t) .$$

Il faut par conséquent résoudre l'équation de diffusion

$$\frac{\partial^2 N}{\partial x^2} - \frac{1}{D} \quad \frac{\partial N}{\partial t} = 0$$

dans la région $0 < x < w$;
les conditions aux limites étant :

$$\begin{cases} N(x, 0) = 0 \\ N(0, t) = N_c \\ J(w, t) = J_w \end{cases}$$

J_w étant le flux de lacunes sur lesquelles agit le champ électrique.

Au premier ordre, nous pouvons prendre une solution du type (11) valable pour $x' = \xi > 0$, soit

$$N = \frac{N_w}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{x - w}{2\sqrt{D\,t}} \right)$$

d'où

$$J_w \simeq N_w \frac{\partial w}{\partial t} \quad , \qquad \text{(Figure 16)}$$

soit

$$J_w = \mu_i E_o N_w \quad .$$

Si nous cherchons une solution stationnaire, on doit écrire :

$$\frac{\partial N}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x} = 0 \quad ,$$

d'où, par conséquent :

$$J = - D \frac{\partial N}{\partial x} = J_w = \mu_i E_o N_w \quad , \qquad (12)$$

en intégrant

$$\frac{N_c - N_w}{w} = \frac{qE_o}{kT} N_w \quad ,$$

et par conséquent

$$W(t) = \frac{1}{1 + \frac{qE_o}{kT} w} = \frac{1}{1 + \left(\frac{qE_o}{kT}\right)^2 D\,t} \quad . \qquad (13)$$

Remarque - En intégrant (12) de 0 à $x < w$, on obtient :

$$N(x, t) = N_c \left[1 - \frac{\frac{qE_o}{kT} x}{1 + \left(\frac{qE_o}{kT}\right)^2 D\,t} \right] = N_c \left(1 - \frac{\xi}{1 + \theta} \right) \quad .$$

Dans la suite, nous utiliserons aussi une autre forme plus commode de W(t) équivalente à la précédente au premier ordre en t :

$$W(t) = \exp \left[-\left(\frac{qE_o}{kT}\right)^2 D\,t \right]$$

qui correspond à

$$N(x,\ t) = N_c \exp\left(-\frac{qE_o}{kT}\, x\right) = N_c\, e^{-\xi} \quad .$$

Dans ce cas, la solution de l'équation (9) s'écrit alors [6] :

$$N(x,\ t) = N_c \int_o^t \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \frac{x - w}{(D\,t')^{3/2}} \exp\left[-\frac{(x-w)^2}{4\,D\,t'}\right] W(t - t')\, dt' \qquad (14)$$

et, dans le cas particulier où

$$W(t) = \exp\left[-\left(\frac{qE_o}{kT}\right)^2 D\, t\right] \quad :$$

$$N(x,\ t) = N_c\, W(t)\, \mathcal{R}e\left[e^{i(qE_o/kT)(x-w)}\ \mathrm{erfc}\left(\frac{1}{2}\,\frac{x-w}{2\sqrt{D\,t}} + i\,\frac{qE_o}{kT}\,\sqrt{D_i\,t}\right)\right] . \qquad (15)$$

Si : $x - w \gg \sqrt{D\,t}$,

$$N(x,\ t) \approx N_c\ \mathrm{erfc}\left(\frac{x-w}{2\sqrt{D\,t}}\right) \quad . \qquad (15\ a)$$

On peut donc utiliser la formule (11) et les courbes de la figure 17 qui la représentent pour discuter de l'importance relative de l'entraînement et de la diffusion.

Au contraire, pour $x' = x - w > 0$, mais petit, une intégration approchée de (14) nous donne :

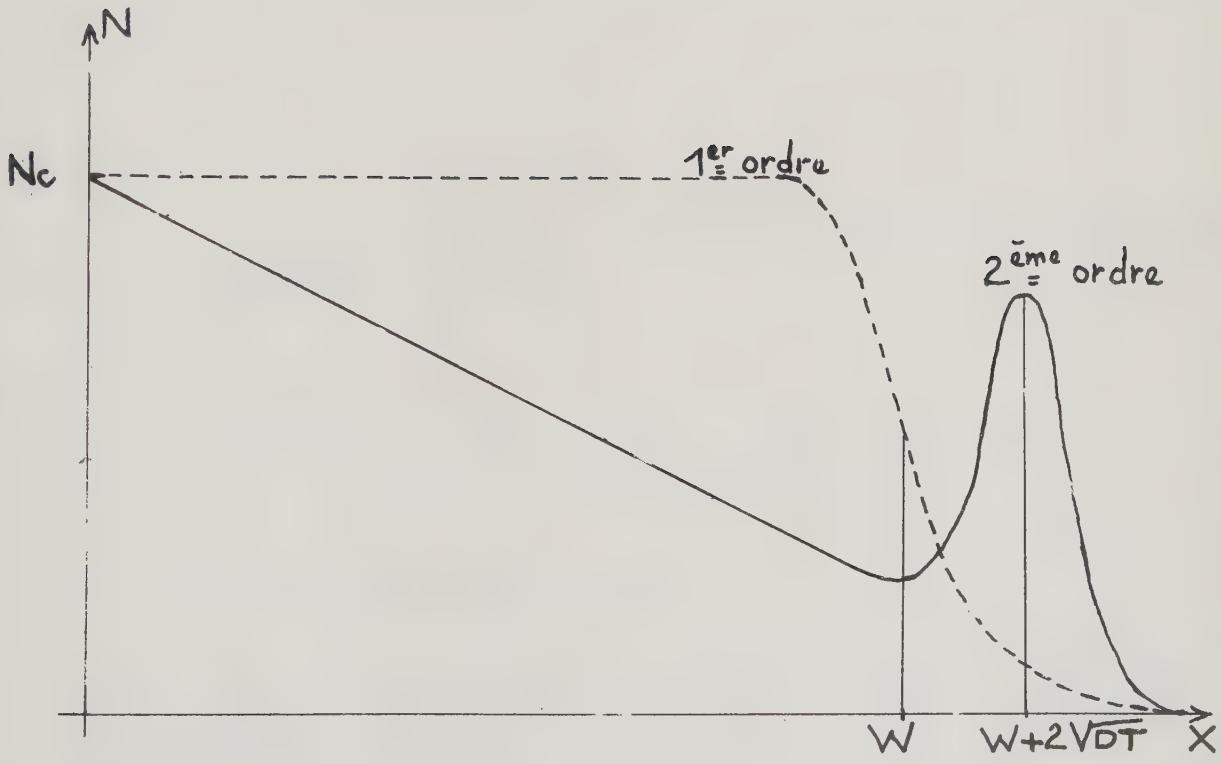
$$N(x',\ t) = N_c\, W\left(t - \frac{x'^2}{6\,D}\right) \quad . \qquad (15\ b)$$

Le raccordement des lois (15 a) et (15 b) nécessite la présence d'un maximum (Figure 18).

---

6) Voir Appendice 1 B .

Fig. 18 : Onde de migration



Sa position est donnée approximativement par

$$x' \sim 2\sqrt{D\,t} \quad .$$

En substituant cette valeur dans (15), et si $t \longrightarrow \infty$, on trouve :

$$N_{max} \simeq \frac{N_c}{\alpha\,\sqrt{D\,t}} \quad .$$

Sous l'action d'un champ électrique, il se crée donc une onde de lacunes qui progresse linéairement avec le temps.

La position et la largeur de cette onde sont données par les courbes $x(t)$ de la figure 17, qui représentent

$$x = \alpha\,D\,t$$

et

$$x = \alpha\,D\,t \pm 2\,\sqrt{D\,t} \quad .$$

On remarquera que la quantité totale de lacunes contenues dans l'onde vaut sensiblement

$$N_T \simeq \frac{N_c}{\alpha} \quad ,$$

et est donc constante au cours du temps.

La figure 18 regroupe les résultats.

6° VERIFICATIONS EXPERIMENTALES

Tout d'abord, si on chauffe de la silice en la soumettant à un champ électrique élevé ($\sim 10^5$ V/cm), on constate (voir Thèse de GARINO CANINA [8]) que le métal de l'anode ne pénètre dans la masse que pendant un temps limité, puis le "voile" correspondant avance en s'étalant.

Par ailleurs, nous avons trouvé expérimentalement que, pour les échantillons formés aux champs forts, un amincissement mécanique ne change pratiquement pas la conductance.

Dans les conditions de préparation utilisées, l'onde, d'une épaisseur d'environ 10 μ , peut se trouver à plus de 100 μ de la surface, elle contient de 10^{13} à 10^{15} lacunes dont une partie seulement est ionisée.

Pour estimer l'ordre de grandeur de la perturbation ainsi apportée, on suppose leur distribution de la forme $N = N_T\ \delta(x - w)$. Le calcul est alors identique à celui d'une barrière due à la chimisorption.

Nous verrons dans la troisième partie (Figure 36) que la longueur d'une barrière d'accumulation d'électrons est pratiquement constante :

$$L = 9\ \mu \quad .$$

La barrière ainsi créée s'étend sur environ 20 μ de part et d'autre du paquet de lacunes.

Dans ces conditions, on voit que l'onde peut contenir quelques 10^{11} électrons libres, mais que leur nombre est <u>indépendant</u> des conditions de surface.

Ces électrons contribuent d'une façon importante à la conductance par carré de l'échantillon, conductance qui varie peu lors d'un amincissement mécanique.

Enfin, nous verrons que la distribution des lacunes à partir de la surface décroît avec une longueur caractéristique de l'ordre de

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{kT}{qE_0} \quad .$$

Chapitre III

CHIMISORPTION DE L'OXYGENE SUR LE RUTILE

1° STRUCTURE DES ECHANTILLONS

Les échantillons formés par la méthode précédente se comportent comme une couche mince conductrice à la surface d'un support isolant : leur résistance relativement faible (10^7 ohm) ne peut être due à l'ionisation de lacunes d'oxygène uniformément réparties dans le volume.

En effet, soient N, la densité volumique de centres donneurs,

N_A , celle des accepteurs,

la densité n des électrons libres se calcule en écrivant qu'ils sont en équilibre statistique avec ceux liés aux centres donneurs :

$$\frac{n}{N_o} = \frac{M_c}{N_L} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad ,$$

N_o : densité de lacunes neutres, $N_o = N - N_A - n$;

N_L : densité de lacunes ionisées, $N_L = N_A + n$;

et E_i vaut, pour les lacunes d'oxygène, environ 0,75 eV ;

d'où

$$n\,(N_A + n) = M_c\,(N - N_A - n) \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$$

$$\simeq M_c\, N \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) = n_m^{\,2} \quad .$$

Par conséquent : $n \lesssim n_m$, l'égalité n'ayant lieu que si la compensation est négligeable, soit : $N_A \ll n_m$.

Dans le cas du rutile, si nous prenons par exemple : $N = 10^{18}$ atomes/cm^3 , alors $n_m = 10^{12}$ électrons/cm^3 , d'où une conductivité $\sigma = \mu\, q\, n \approx 10^{-7}$ ohm^{-1} cm^{-1} et une conductance de l'échantillon (épaisseur ~ 1 mm) $S \approx 10^{-8}$ ohm^{-1} .

De plus, ce résultat suppose que $N_A \ll 10^{12}$ atomes/cm^3 , ce qui (voir page 19) n'est sûrement pas vérifié.

La conductance de l'échantillon doit donc avoir une autre cause.

D'après l'étude qui précède, il est logique de penser à une conduction superficielle.

Les électrons libres sont donc accumulés en surface. Ce type d'échantillons est comparable à ce que les chimistes appellent un "support activé".

Un des buts de notre étude, qui est d'étudier la cinétique de la chimisorption sur des échantillons se rapprochant des catalyseurs réels, est donc réalisé.

2° RAPPEL DES THEORIES DE LA CHIMISORPTION

a) Cinétique du transfert électronique

Soient :

n_p la densité superficielle d'atomes pièges (physisorbés en surface),

n_c la densité superficielle d'atomes chimisorbés en surface,

n_s la densité volumique des électrons près de la surface.

Les atomes en surface peuvent échanger des électrons ou des trous avec le semiconducteur.

On peut négliger complètement l'action des trous, car à la température ordinaire : $n\,p = M_c\, M_v\, e^{-E_g/kT} \sim 10^{-13}/cm^6$. La vitesse de chimisorption est donc égale à la vitesse de capture des électrons par les pièges en surface.

$$\frac{dn_c}{dt} = \frac{1}{2}\, C_n\, \bar{V}_n \left[n_s\, n_p - n_1\, n_c \right] = j_{ns} \quad . \qquad (16)$$

Le facteur $\frac{1}{2}\, C_n \bar{V}_n$ représente la probabilité de capture d'un électron de vitesse moyenne $\bar{V}_n$ par un atome physisorbé.

Pour calculer n_1 , on note qu'à l'équilibre $\frac{dn_c}{dt} = 0$, soit

$$n_s \, n_p = n_1 \, n_c \quad .$$

Par ailleurs, l'équilibre statistique nous donne alors

$$\frac{n_s}{M_c} = \frac{n_c}{n_p} \exp\left(-\frac{E_o}{kT}\right) \quad ,$$

d'où

$$n_1 = M_c \exp\left(-\frac{E_o}{kT}\right) \quad .$$

n_1 est donc, (comme dans la théorie de SHOCKLEY-READ [32]), égal à la densité électronique dans la bande de conduction, lorsque le niveau de FERMI coïncide avec le niveau O^-.

Hors d'équilibre, la barrière peut présenter une grande résistance au transfert d'électrons de l'intérieur vers la surface :

$$n_s < M_c \exp\left(-\frac{H_s}{kT}\right) \quad .$$

La faible mobilité, même en l'absence de conduction par bande d'impuretés, est due à l'existence de polarons.

Nous avons vu que la liaison Ti-O dans le rutile était fortement polaire, on peut calculer [39] la constante α de couplage entre les électrons et les phonons optiques longitudinaux, on trouve :

$$\alpha = \sqrt{\frac{m e^4}{\omega}} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon_o}\right) \simeq 3 \quad ,$$

qui est une valeur comparable à celle d'un cristal typiquement polaire, tel que NaCl $(\alpha \simeq 5)$.

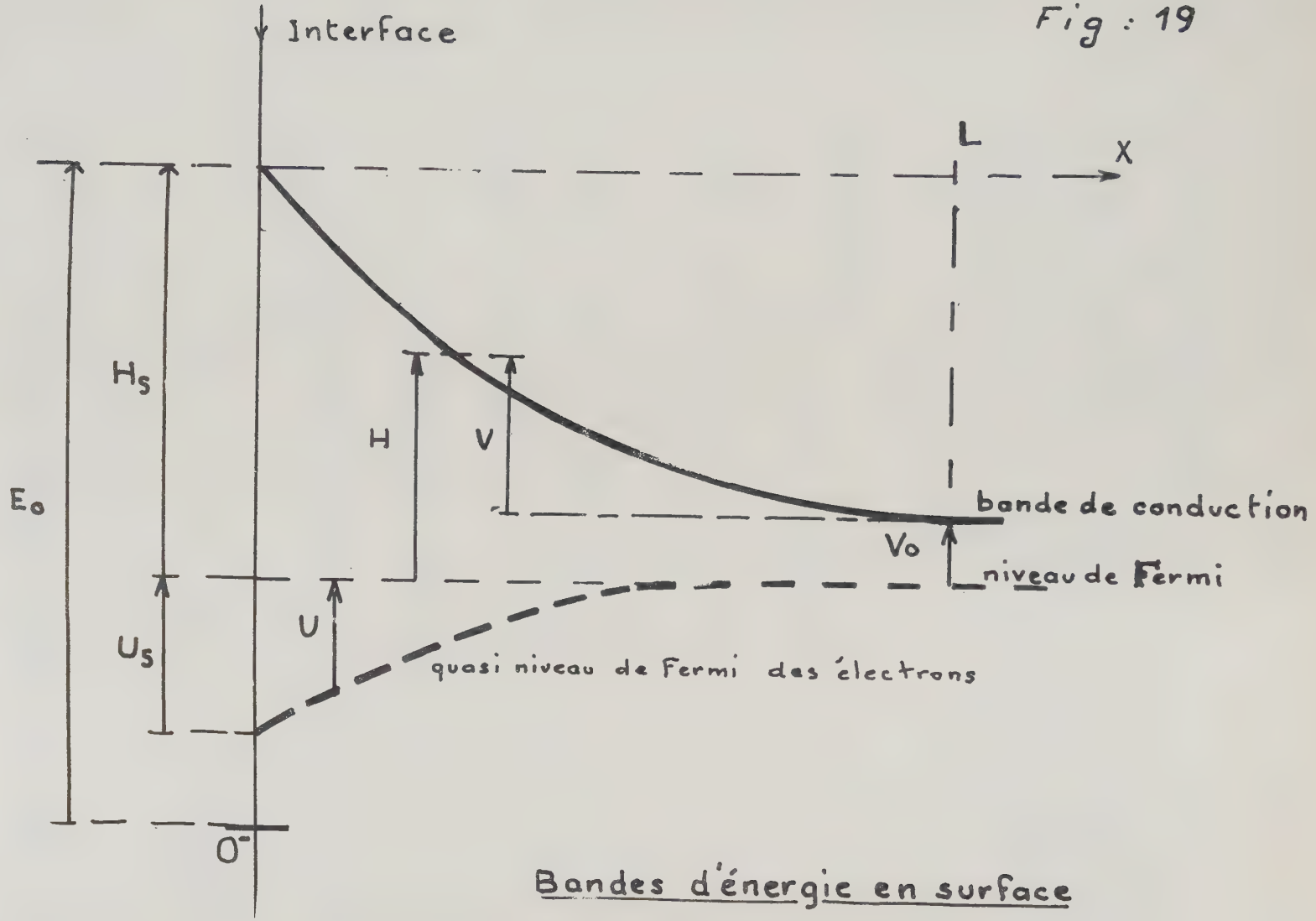
La mobilité est par conséquent fortement réduite :

$$\mu \simeq 1 \text{ cm}^2/\text{V.s} \quad ,$$

et le libre parcours des électrons se trouve être de l'ordre de grandeur de la distance Ti-Ti [40] , soit

$$\lambda \simeq 5.10^{-8} \text{ cm} \, .$$

Fig : 19



Bandes d'énergie en surface

b) Quasi-niveau de FERMI

Dans un premier cas, nous allons supposer que la distribution de vitesse des électrons ne diffère pas de la distribution thermique, seule leur densité varie : on peut alors définir un quasi-niveau de FERMI des électrons, soit $U(x)$ son écart avec le niveau de FERMI, (voir Figure 19), la densité électronique $n(x)$ vaut :

$$n = M_c \exp\left(-\frac{U + H}{kT}\right) \quad .$$

En particulier :

$$n_s = M_c \exp\left(-\frac{U_s + H_s}{kT}\right) \quad .$$

On peut exprimer le flux d'électrons par

$$j_n(x) = \frac{\mu_n}{q}\, n(x)\, \frac{dU}{dx} \quad , \qquad (17)$$

(voir par exemple [2], page 142).

Si $V(x) = H(x) - V_o$ est positif, on a alors : $j_n = Cte$ dans toute la barrière, d'où

$$\frac{M_c\, \mu_n}{q}\, \frac{dU}{dx} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) = j_n \exp\left(\frac{U}{kT}\right) \quad .$$

En intégrant sur U variant de U_s à 0, x varie de 0 à L (L étant l'épaisseur de barrière) et n varie de 0 à $n_o = M_c\, e^{-V_o/kT}$.

D'où

$$\frac{n_o\, \mu_n}{q}\, kT \left[1 - \exp\left(-\frac{U_s}{kT}\right)\right] = j_n \int_o^L \exp\left[\frac{V(x)}{kT}\right] dx \quad . \quad (18)$$

Dans le cas d'une barrière parabolique [34] :

$$\int_o^L \exp\left(\frac{V}{kT}\right) dx \simeq \frac{L\, kT}{2\, V_s} \exp\left(\frac{V_s}{kT}\right) = \frac{kT}{qE_s} \exp\left(\frac{V_s}{kT}\right) \quad ,$$

où $qE_s = -\left|\frac{dV}{dx}\right|_{x=0}$ ($-E_s$ est le champ électrostatique en surface).

Dans le cas plus général où V_s et E_s sont positifs, une intégration approchée (méthode de NEWTON) donne :

$$\int_0^L \exp\left(\frac{V}{kT}\right) dx \simeq \frac{kT}{2\,q\,E_s} \exp\left(\frac{V_s}{kT}\right) \quad .$$

Dans le cas où V_s est négatif, l'équation (18) n'a plus de sens, car j_n n'est pas constant dans la barrière ; nous remarquons que, dans ce cas, il y a accumulation de porteurs en surface : la vitesse de chimisorption ne peut donc être limitée par la résistance électrique de la barrière, donc

$$U_s = 0 \quad .$$

Lorsque U_s existe, (18) peut s'écrire :

$$\frac{M_c\,\mu_n}{q}\left[1 - \exp\left(-\frac{U_s}{kT}\right)\right] = \frac{j_n}{2\,q\,E_s} \exp\left(\frac{H_s}{kT}\right) \quad .$$

La cinétique (16) devient donc dans tous les cas :

$$\frac{dn_c}{dt} = j_{ns} = \frac{1}{2}\, C_n\, \bar{V}_n\, M_c\, \frac{n_p\, e^{-H_s/kT} - n_c\, e^{-E_o/kT}}{1 + Z} \quad . \quad (19)$$

Si l'on ne tient pas compte des variations de Z, l'allure de la courbe $\mathrm{Log}\left|\frac{dn_c}{dt}\right|$ en fonction de $\frac{H_s}{kT}$ est représentée par la figure 20.

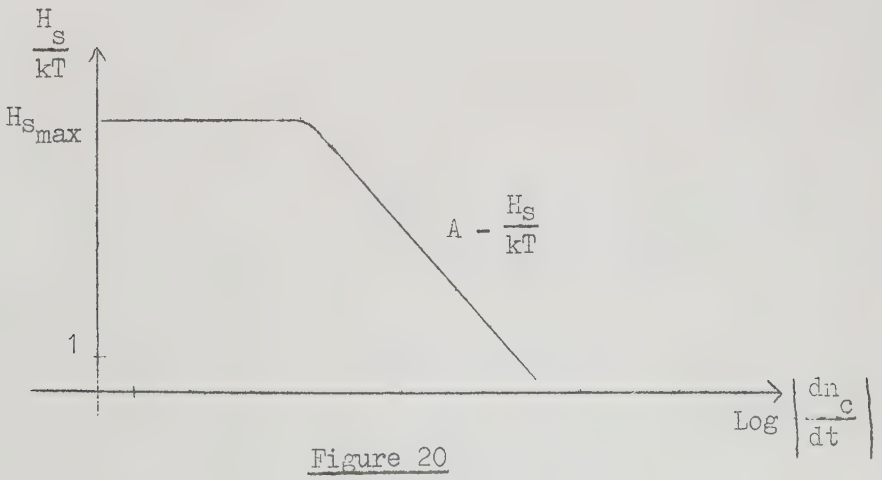


Figure 20

On voit que, tant que H_s diffère de $H_{s_{max}}$ d'au moins quelques kT, on peut négliger le terme de désorption.

Il reste à évaluer l'ordre de grandeur des variations de Z qui représente le ralentissement de la chimisorption dû à la résistance électrique de la barrière :

$$Z = 0 \qquad \text{si} \quad V_s < 0 \quad ,$$

$$= \frac{\alpha}{2} C_n n_p \frac{\bar{V}_n}{\mu_n E_s} \qquad \text{si} \quad V_s > 0 \quad ,$$

α dépend de la forme de la barrière, mais reste de l'ordre de l'unité.

En remarquant que

$$E_s = \frac{4 \pi q}{\varepsilon} n_c \quad ,$$

on peut obtenir la variation de Z avec n_c :

$$Z = \alpha \frac{\varepsilon kT C_p n_p}{8 \pi q^2 \lambda n_c} \quad , \qquad (20)$$

λ étant le libre parcours moyen des électrons.

Au cours de la chimisorption, Z variera donc de plus en plus lentement avec n_c , en général ses variations seront négligeables devant celles du terme $n_p e^{-H_s/kT}$.

Z peut encore s'écrire

$$Z \simeq \frac{\alpha}{2} C_n n_p \left(\frac{kT}{V_s} \frac{L}{\lambda}\right) \quad . \qquad (20 \text{ bis})$$

Si la densité de charge d'espace dans la barrière atteint $N_o \sim 10^{19}/cm^3$,

$$L = \sqrt{\frac{10^8 V_s}{q N_o}} \sim 3.10^{-6} \text{ cm} \quad , \quad \text{car} \quad V_s \sim 1 \text{ eV} \quad .$$

Z est donc comparable à $C_n n_p$ qui n'est pas forcément négligeable devant l'unité. Suivant les cas, la vitesse de chimisorption sera donnée par

$$\frac{dn_c}{dt} = \frac{1}{2}\ C_n\ n_p\ \bar{V}_n\ M_c\ \exp\left(-\frac{H_s}{kT}\right) \qquad (21)$$

si $Z \ll 1$;

ou

$$\frac{dn_c}{dt} = \alpha\ \bar{V}_n\ \left(\frac{V_s}{kT}\ \frac{\lambda}{L}\right) M_c\ \exp\left(-\frac{H_s}{kT}\right)$$

$$= \alpha\ \frac{\mu_n}{q}\ \left(\frac{V_s}{L}\right) M_c\ \exp\left(-\frac{H_s}{kT}\right) \qquad (21\ \text{bis})$$

si $Z \gg 1$;

dans ce cas, la vitesse de chimisorption est uniquement limitée par la résistance que la barrière offre au transfert d'électrons vers la surface.

Ces formules supposent cependant l'existence d'un quasi-niveau de FERMI au voisinage de la surface.

Si le piégeage des électrons par les états de surface est suffisamment grand, la distribution de vitesses des électrons au voisinage de la surface différera trop d'une distribution maxwellienne pour que l'on puisse dire que ceux-ci sont en équilibre thermique avec les électrons situés au bas de la barrière.

Ceci aura lieu si la variation du potentiel chimique des électrons sur un libre parcours moyen est supérieure à leur énergie moyenne.

Cette variation étant maximum en surface, la condition d'existence d'un quasi-niveau de FERMI est donc :

$$\lambda \left(\frac{dU}{dx}\right)_s \ll kT \quad .$$

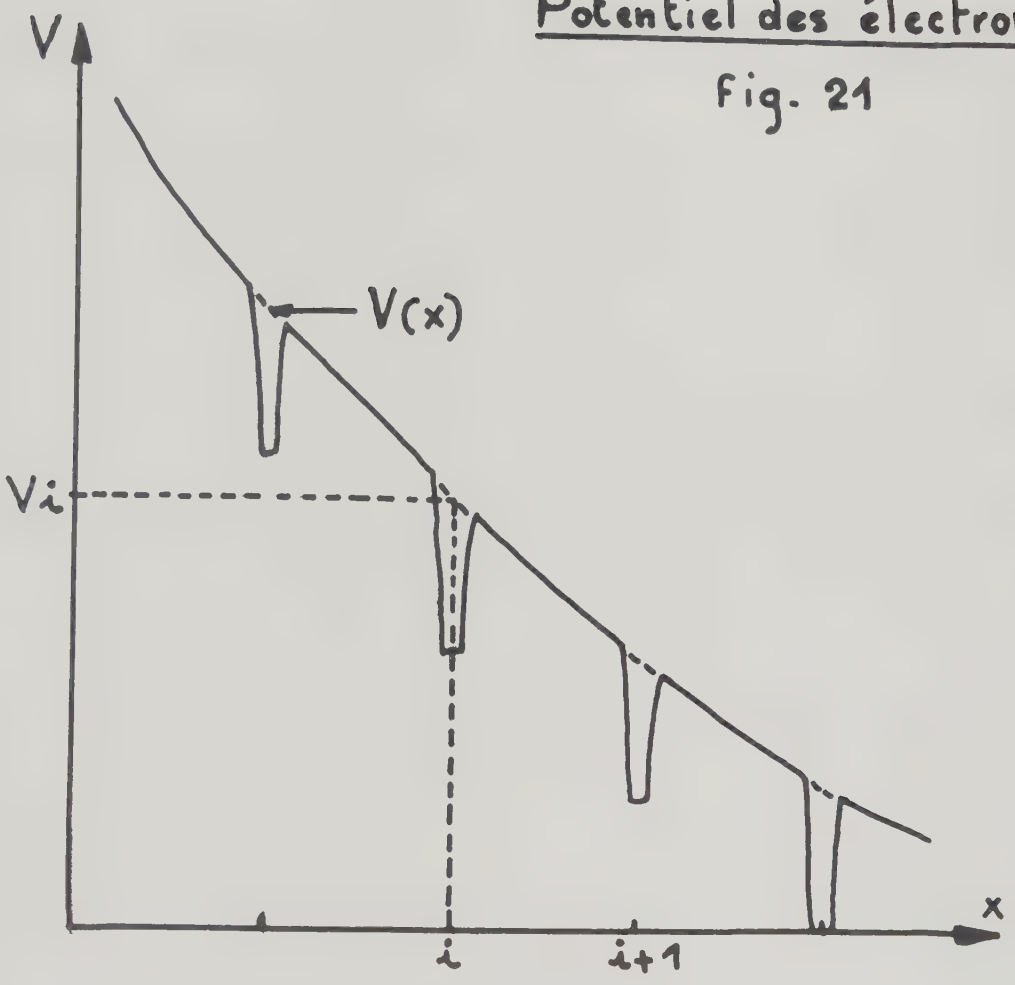
On peut déterminer $(dU/dx)_s$ en éliminant j_{ns} entre (16) et (17) :

$$j_{ns} = \frac{1}{2}\ C_n\ \bar{V}_n\ n_p\ n_s = \mu_n\ n_s\ \frac{1}{q}\ \left(\frac{dU}{dx}\right)_s \quad .$$

(Nous avons supposé que nous sommes suffisamment loin de l'équilibre pour pouvoir négliger les termes de désorption).

Potentiel des électrons

Fig. 21



D'où

$$\left(\frac{dU}{dx}\right)_s = \frac{1}{2}\,\frac{C_n\,\bar{V}_n\,n_p\,q}{\mu_n} = C_n\,n_p\,\frac{kT}{\lambda} \quad .$$

La condition d'existence d'un quasi-niveau de FERMI est donc :

$$C_n\,n_p \ll 1 \quad .$$

Dans le cas contraire, on ne peut décrire le flux d'électrons arrivant en surface comme un courant de diffusion.

c) Cas de la conduction par polarons

Dans le cas où $C_n\,n_p \gg 1$, les électrons qui arrivent en surface y sont immédiatement fixés :

$$n_s = 0 \quad ;$$

par conséquent, $\frac{dn_c}{dt} = j_s$, flux d'électrons arrivant en surface.

Pour calculer j_s ,nous supposerons que la conduction se fait uniquement par polarons : les électrons sautant d'un atome de Ti à un autre (distance a) avec une probabilité w par unité de temps.

Si nous traitons le problème à une dimension, nous numérotons les atomes (0, 1, ..., i, ..., L) depuis la surface jusqu'à l'extrémité de la barrière, le nombre moyen d'électrons par atome étant n_i , avec

$$\begin{cases} n_o = 0 \\ n_L = n = M_c\, e^{-V_o/kT} \end{cases} \quad , \text{ densité en volume.}$$

Pour simplifier, nous prendrons pour potentiel des électrons la superposition au potentiel continu V(x) de puits de potentiels identiques entre eux où peuvent se piéger les électrons.

Le nombre d'électrons Δn_i qui passent par seconde de i à i+1 est :

$$\Delta n_i = w\left[n_{i+1}\,\exp\left(\frac{V_{i+1} - V_i}{kT}\right) - n_i\right] \quad ,$$

V_i représentant le potentiel de la barrière sur l'atome i.

Si nous supposons toujours que $j = Cte$, nous avons donc :

$$j_s = j_n = a\ w \left[n_{i+1} \exp\left(\frac{V_{i+1} - V_i}{kT}\right) - n_i \right] \quad .$$

Si nous posons : $\bar{j} = \frac{j}{a\ w}$, nous obtenons :

$$\bar{j} = n_{i+1} \exp\left(\frac{V_{i+1} - V_i}{kT}\right) - n_i \quad .$$

L'équation différentielle (17) est devenue une équation aux différences finies.

Introduisons les conditions aux limites :

$n_o = 0$ nous donne, par éliminations successives :

$$\bar{j} \left[\sum_{m=0}^{i} \exp\left(\frac{V_m}{kT}\right) \right] = n_{i+1} \exp\left(\frac{V_{i+1}}{kT}\right) \quad .$$

Pour déterminer $\bar{j}$, il nous faut donc connaître $V(x)$; pour simplifier, prenons le cas d'une barrière linéaire :

$$V_i = V_s \left(1 - \frac{x_i}{L}\right)$$

$$\sum_{i=0}^{L-1} \exp\left(\frac{V_i}{kT}\right) = \frac{\exp\left(\frac{V_s}{kT}\right) - 1}{1 - \exp\left(-\frac{V_s}{kT}\ \frac{a}{L}\right)} \quad ,$$

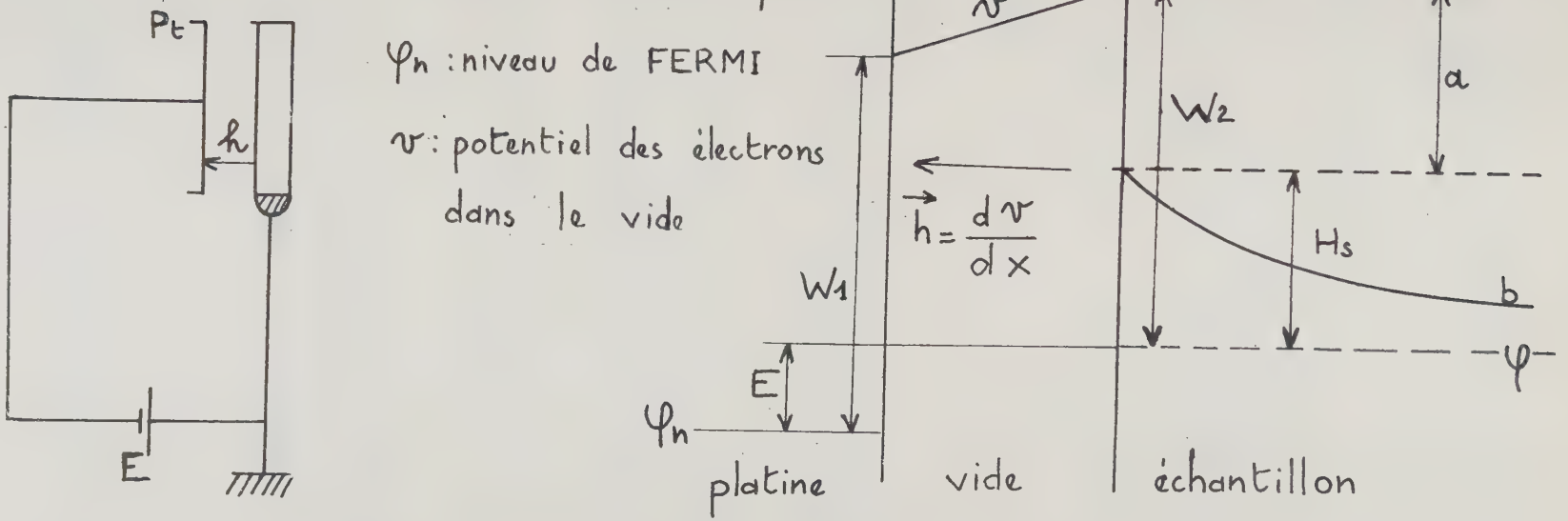
d'où

$$j \simeq a\ w \left[1 - \exp\left(-\frac{V_s}{kT}\ \frac{a}{L}\right) \right] M_c \exp\left(-\frac{H_s}{kT}\right) \quad . \quad (22)$$

Remarque - Dans le cas où $\frac{V_s}{kT}\ \frac{a}{L} \ll 1$, cette formule est identique à la formule (21 bis), si on fait $a = \lambda$, $w = \frac{1}{\tau}$.

La formule (21 bis) est donc vraie quelle que soit la valeur de $C_n n_p$, si $\frac{V}{L} \ll \frac{kT}{\lambda}$.

Fig. 22 : Mesure de la différence de potentiel de contact



En résumé, quel que soit le phénomène qui limite la vitesse de chimisorption, nous pouvons écrire :

$$\frac{dn_c}{dt} = F\left(\frac{H_s}{kT}\right) M_c \quad \exp\left(-\frac{H_s}{kT}\right) \quad ,$$

$F(x)$ étant une fonction qui varie beaucoup plus lentement que e^{-x}.

Nous avons donc essayé de vérifier la loi expérimentale :

$$\text{Log} \left|\frac{dn_c}{dt}\right| = A - \frac{H_s}{kT} \quad . \qquad (23)$$

3° TECHNIQUES EXPERIMENTALES

a) Principe des mesures

On mesure les variations de H_s en mesurant les variations de la différence de potentiel de contact (d.p.c.) entre l'échantillon et une lame de platine.

La différence de potentiel de contact est égale à la différence $(W_2 - W_1)$ des travaux d'extraction. Pour la mesurer, on oppose (méthode de KELVIN) une tension E entre les deux électrodes, de façon à obtenir $\vec{h} = 0$.

A ce moment, la charge du condensateur est nulle, et

$$q\,E = W_2 - W_1 \quad .$$

La relation entre la "d.p.c." et H_s s'obtient en remarquant que α, énergie nécessaire à un électron pour traverser la surface d'un solide, ne dépend que des fonctions d'onde au voisinage de la surface, et est une constante ; on a :

$$W_2 = \alpha + H_s \quad .$$

Nous avons choisi le platine à cause de son inaltérabilité :

$$W_1 = \text{Constante} \quad .$$

Nous obtenons donc :

$$E = (d.p.c.) = H_s + \text{Constante} \quad .$$

Pour mesurer n_c , on peut utiliser la conductance S de l'échantillon.

Dans le cas simple d'une distribution uniforme des impuretés, et si leur énergie d'ionisation est très faible, la relation entre S et n_c est évidente.

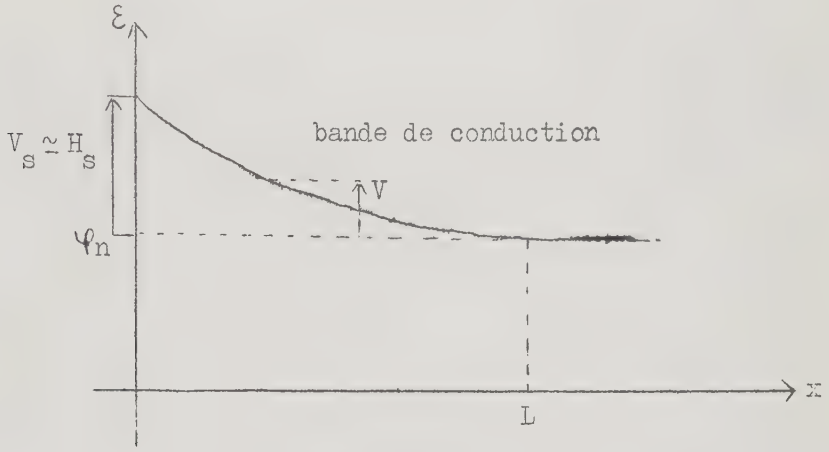


Figure 23

Barrière parabolique

Soit N_o la densité d'impuretés, la barrière est parabolique. La densité d'impuretés ionisées est :

$$\begin{cases} N_o & \text{si} \quad x < L \quad ; \\ \simeq 0 & \text{si} \quad x > L \quad . \end{cases}$$

Par suite de la neutralité électrique, $n_c = N_o L$, charge totale de la barrière.

Soit n_o la densité électronique correspondant à l'équilibre avec les impuretés.

La conductance par carré est donnée par

$$\frac{S}{\mu q} = \int_o^w n\, dx \simeq \int_L^w n_o\, dx = (w - L)\, n_o \quad ,$$

w étant l'épaisseur de l'échantillon.

Par conséquent :

$$\frac{dS}{dn_c} = - \frac{n_o}{N_o} \mu\, q \quad . \qquad (24)$$

Si l'énergie d'ionisation E_i n'est plus négligeable, mais si la densité d'impuretés N_o est uniforme, on peut montrer (voir Appendice 2) que la relation (24) est encore valable. Le point $x = L$ est alors le point d'intersection du niveau de FERMI et du niveau d'impuretés.

Dans le cas général, on peut toujours écrire :

$$\frac{dS}{dn_c} = - \frac{n_o}{N_o} \mu\, q \quad .$$

Mais n_o/N_o peut varier avec n_c .

La loi qui nous a permis d'étudier expérimentalement la chimisorption s'écrit donc, d'après (23) et (24) :

$$\frac{dS}{dt} = - \mu\, q\, M_c \left(\frac{n_o}{N_o}\right) F(H_s) \exp\left(-\frac{H_s}{kT}\right) \quad , \qquad (25)$$

soit

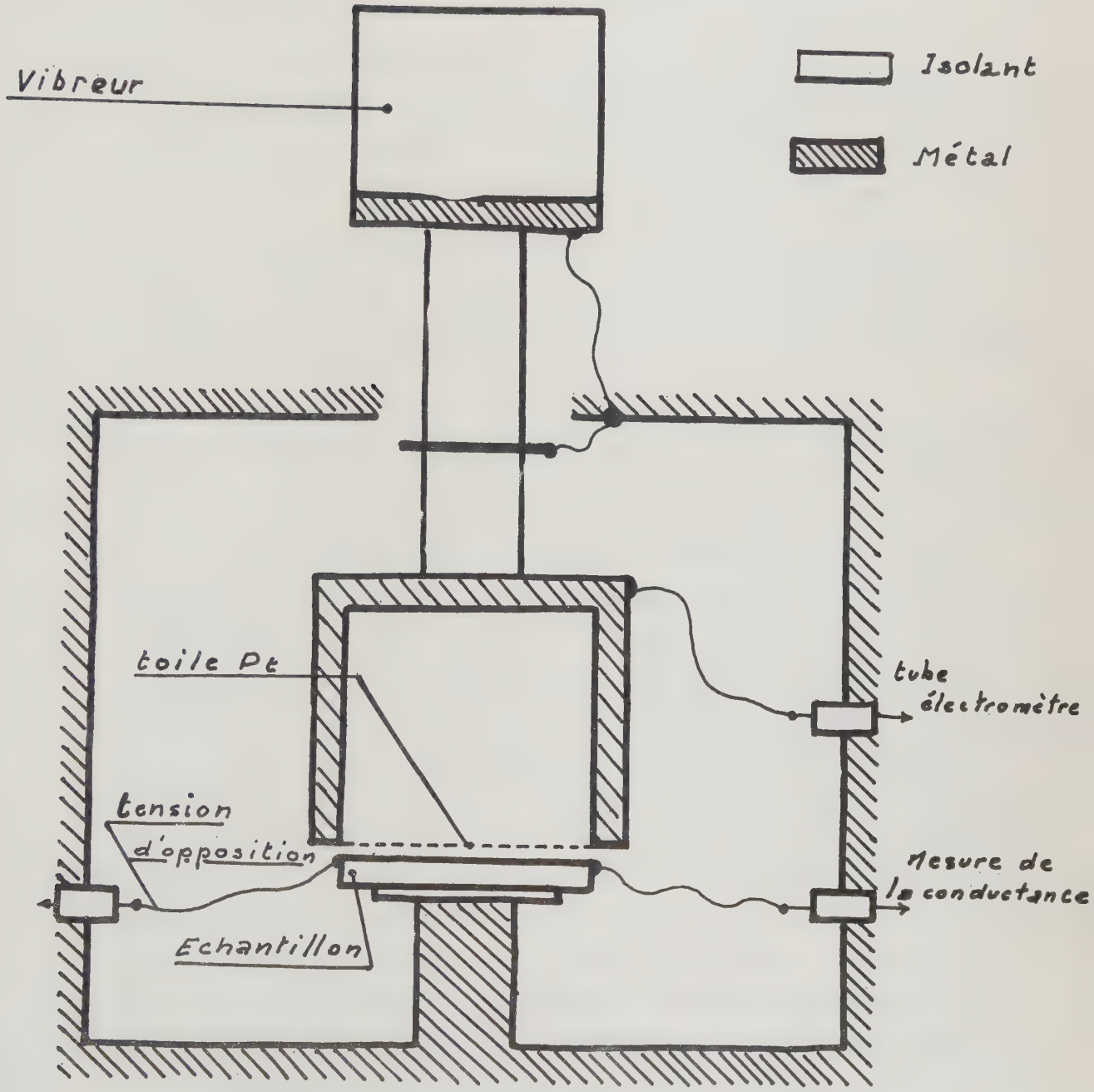
$$\mathrm{Log} \left|\frac{dS}{dt}\right| = \mathrm{Log}\left[\frac{n_o}{N_o}\, F(H_s)\right] - \frac{H_s}{kT} + \mathrm{Cte} \quad . \qquad (26)$$

b) Dispositif expérimental

L'échantillon posé sur un support isolant est placé dans une boîte métallique à l'intérieur d'une enceinte où l'on peut faire régner une atmosphère déterminée (vide de quelque 10^{-6} mm Hg ou O_2 sec par exemple) ; de nombreux blindages protègent l'appareil des champs parasites (voir Figure 24).

Fig : 24

Dispositif expérimental



Le plus près possible de la surface vibre une toile de platine de 2 × 10 mm qui sert d'électrode de référence pour la mesure de la différence de potentiel de contact.

La charge superficielle des diélectriques pouvant (surtout dans le vide et sous illumination en ultra-violet) être importante, leur surface a été réduite au minimum et si possible placée derrière un écran électrostatique mis à la masse vis-à-vis de l'électrode de référence.

Une lampe à vapeur de mercure à haute pression, alimentée en courant continu, éclaire l'échantillon, ceci afin de le photodésorber. Néanmoins, des mesures correctes de "d.p.c." pendant la photodésorption n'ont pu être effectuées avec ce dispositif.

Pour pouvoir mesurer H_s pendant la photodésorption, nous avons éclairé l'échantillon non plus sur sa face en contact avec l'atmosphère et qui se trouve face à l'électrode de platine, mais à travers son support.

Cette méthode convient parfaitement pour des couches minces déposées sur mica : les paires électron-trou ainsi créées peuvent facilement atteindre la barrière et le coefficient d'absorption dans la région fondamentale est suffisamment important (10^5 cm^{-1}) pour qu'aucun photon d'énergie supérieure à 3,2 eV (dans le cas de ZnO) n'atteigne l'électrode de référence (travail d'extraction 5 eV). Il ne se produit aucun effet photoélectrique. Cette méthode a pour inconvénient son plus faible rendement, ce qui est admissible dans le cas des couches minces de ZnO (S varie d'un facteur 10^3). Dans le cas du rutile, les variations relatives de S, obtenues dans la première méthode, n'étaient que de 3. De plus, la partie active du spécimen était éclairée à travers la section isolante d'épaisseur 1 mm, d'où les paires électrons-trous ne pouvaient parvenir à la surface. La masse de l'échantillon absorbant tous les photons susceptibles de créer des paires, aucun effet n'est visible, nous n'avons donc étudié cet effet que sur ZnO.

c) Sensibilité de la méthode de mesure de la différence de potentiel de contact (voir [27] et [34])

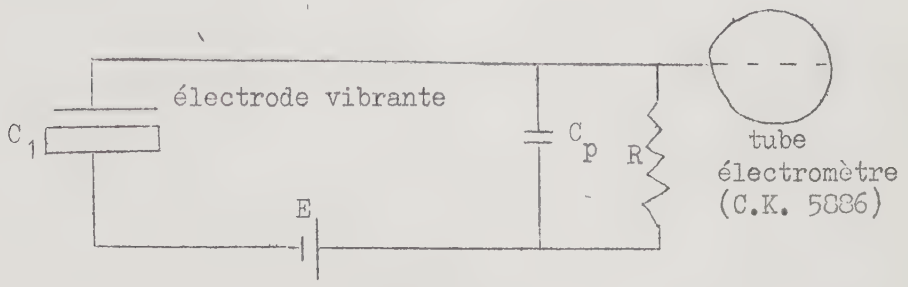


Figure 25

Mesure de la différence de potentiel de contact

C_1 est la capacité échantillon-électrode (qui varie à la fréquence ω ; au repos, sa valeur est $C_o = 0{,}3$ pF) ,

C_p , la capacité parasite (environ 10 pF) ,

R , la résistance de fuite de grille du tube électromètre ,

E , la tension qui est opposée (voir page 51) à la "d.p.c." V .

Au repos, la charge de C_1 est :

$$Q_o = C_o (E - V) \quad .$$

On fait vibrer C_1 à la fréquence $\omega = 1000$ $(f = 130$ Hz) , telle que

$$R C_p \omega \gg 1 \quad .$$

C_1 varie suivant la loi :

$$\frac{1}{C_1} = \frac{1}{C_o} (1 + \varepsilon \sin \omega t) \quad ,$$

et la charge Q de C_1 varie.

Les équations du sytème ne sont pas linéaires, mais si ε est petit et si l'on ne considère que l'harmonique fondamental, on peut linéariser le problème :

Si q est la charge qui passe dans R, l'étude rigoureuse se fait en intégrant le système (voir Thèse de J.M. THUILLIER et [28]).

$$\left| \begin{array}{l} \dfrac{Q}{C_o}\,(1 + \varepsilon \sin \omega t) + u = E - V \\ \\ u = R\,\dfrac{dq}{dt} = \dfrac{1}{C_p}\,(Q - q) \quad . \end{array} \right.$$

Pour une étude approchée, nous écrivons :

$$\frac{1}{C_1} = \frac{1}{C_o}\,(1 + \varepsilon\, e^{j\omega t})$$

$$Q = Q_o + Q_1\, e^{j\omega t} + \text{terme en } 2\,\omega t + \ldots$$

$$\frac{Q}{C_1} = \frac{1}{C_o}\,(Q_o + Q_1\, e^{j\omega t} + \ldots)\,(1 + \varepsilon \sin \omega t)$$

$$\simeq \frac{Q_o}{C_o} + \frac{Q_1 + \varepsilon\, Q_o}{C_o}\, e^{j\omega t} = E - V - u$$

d'où

$$Q_o = C_o\,(E - V) \quad ,$$

car la composante continue circule à travers R ; pour le terme en ω , $RC_p \simeq 150$, on peut négliger R.

La composante alternative recueillie aux bornes de R vaut :

$$u_1\, e^{j\omega t} = -\,\frac{Q_1 + \varepsilon\, Q_o}{C_o}\, e^{j\omega t} = \frac{Q_1}{C_p}\, e^{j\omega t} \quad ,$$

car toutes les charges qui ont quitté C_1 sont passées en C_p , d'où

$$u_1 = -\,\varepsilon\,\frac{C_o}{C_p + C_o}\,(E - V) \simeq \varepsilon\,\frac{C_o}{C_p}\,(V - E) \quad .$$

Si on veut une précision sur E de 1 mV, le signal d'erreur résultant u_1 vaut 2 µV pour $\varepsilon = 0,1$. En utilisant un amplificateur sélectif suivi d'une détection de phase, on obtient une bande passante de 0,01 Hz qui élimine tout bruit (le bruit réel est inférieur à 0,3 µV pour $\Delta F = 0,3$ Hz , bande passante de l'amplificateur sélectif).

La seule cause d'erreur est donc créée par des signaux parasites en phase avec le signal qui proviennent, soit de l'alimentation du vibreur, soit de charges parasites sur la cage.

En pratique, en équilibrage manuel sans détection de phase, on peut pointer E à 1 mV près. En équilibrage automatique (voir Schéma électrique), les fluctuations de E sont en général inférieures à 5 mV .

L'équilibrage automatique est obtenu en ajoutant à une tension E_o (ce qui permet l'étalonnage) la sortie de la détection de phase ; on a ainsi une contre-réaction

$$E = E_o + G\,(V - E) \quad ,$$

d'où la tension enregistrée

$$E - E_o = \frac{1}{1 + \frac{1}{G}}\,(V - E_o) = K\,(V - E_o) \quad ;$$

de plus, si G varie :

$$\frac{\Delta(E - E_o)}{E - E_o} = \frac{1}{G + 1}\,\frac{\Delta G}{G} \quad .$$

Pour $G = 20$, une variation de $100^o/_o$ de G entraîne une erreur de $5^o/_o$. L'alimentation des amplificateurs est stabilisée ; en pratique, la seule variation de G importante est due à une variation de fréquence relative entre l'oscillateur et l'amplificateur sélectif. Après deux heures de mise en route, aucune remise en phase n'est nécessaire d'un jour à l'autre.

d) Mesure de la conductance S

Pour ne pas perturber la mesure de la "d.p.c.", S est mesurée à une fréquence ω_o beaucoup plus basse (11 Hz).

On mesure la tension aux bornes d'une admittance $S_o \gg S$ (au moins un facteur 10).

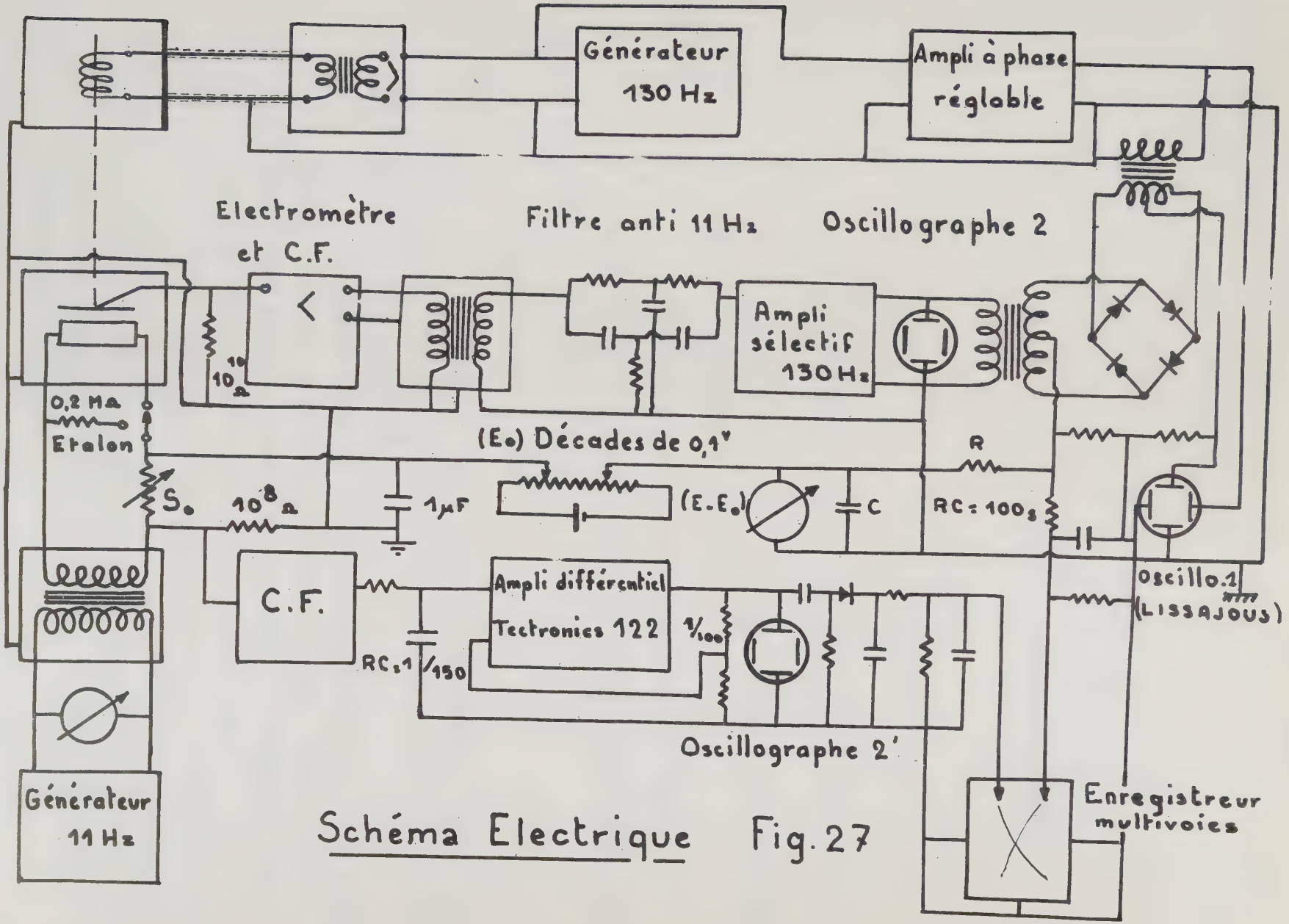


Schéma Electrique Fig. 27

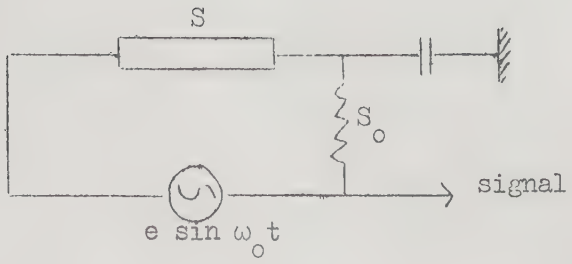


Figure 26

Mesure de la conductance S

Après amplification et passage dans un filtre passe-bas, on mesure la valeur moyenne de la tension alternative.

Il faut que e soit faible ($e < 25$ mV). En effet, les contacts ne sont jamais parfaitement ohmiques.

La figure 27 représente l'ensemble du schéma électrique.

Enfin, la "d.p.c." et S sont enregistrés simultanément sur un enregistreur multivoies.

4° RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les échantillons sont d'abord "photodésorbés" [22], [34], c'est-à-dire que, placés dans un vide inférieur à 10^{-5} mm de Hg, ils sont éclairés en ultra-violet.

Lorsqu'un photon est absorbé avec création d'une paire électron-trou, le trou est entraîné en surface par le champ électrique de la barrière, il neutralise alors les ions négatifs chimisorbés, donnant un atome qui peut se désorber facilement à cette pression.

Dans cette série d'expériences, la "d.p.c." n'a pu être mesurée au cours de la photodésorption, à cause des effets photoélectriques perturbateurs, néanmoins des expériences similaires (voir page 54) sur des couches minces montrent que la barrière est bien responsable de la cinétique de la réaction.

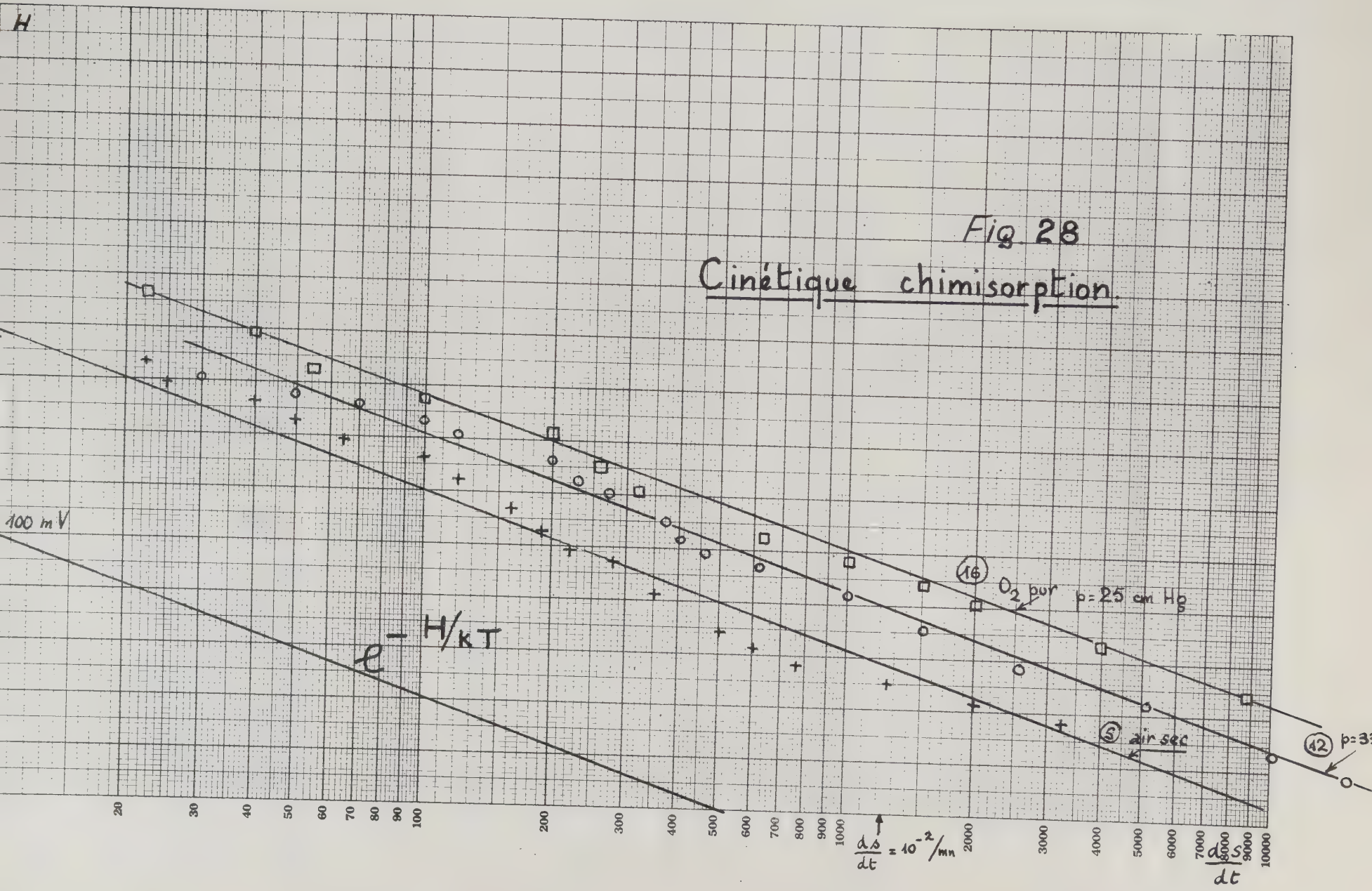


Fig 28

Cinétique chimisorption

On peut cependant suivre l'augmentation de conductance, au bout de quelques heures un régime stationnaire semble être atteint, on arrête alors l'illumination et on peut, après quelques minutes, mesurer la "d.p.c." de l'échantillon.

On introduit de l'oxygène sec (obtenu par l'ébullition d'oxygène liquide) sous une pression de 5 à 50 cm de Hg .

Les expériences de chimisorption nous ont permis de mettre en évidence deux types d'échantillons :

a) Premier type

Nous avons d'abord utilisé des échantillons formés dans un champ électrique élevé ($\alpha \simeq 10^6$ cm^{-1}) ; afin de limiter le courant électronique, la température était plus basse ($t < 250^\circ C$) que dans l'autre cas.

Dans ce cas, d'une part les expériences de chimisorption ne font pas apparaître une discontinuité de structure, d'autre part une usure mécanique de quelques microns ne change pas la nature de l'échantillon.

Nous ne disposons d'aucun autre renseignement sur la nature de ces échantillons ; le champ E_o appliqué lors du formage est trop grand pour que l'on puisse se contenter d'une étude approchée du type de celle du Chapitre II.

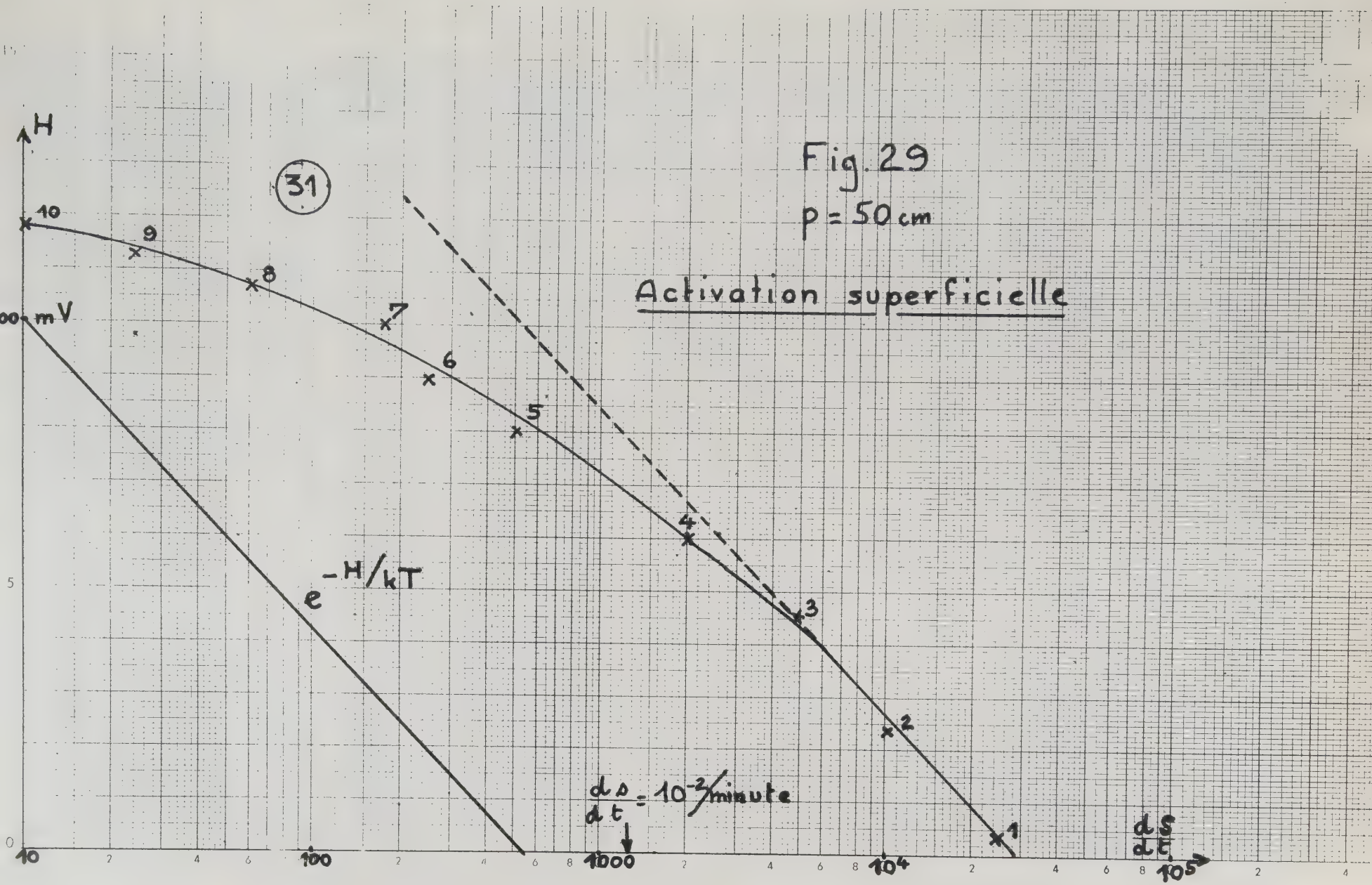
Sur ce type d'échantillon, les mesures cinétiques vérifient (voir Figure 28) une loi du type :

$$d\left(\text{Log}\left|\frac{dS}{dt}\right|\right) = -\,d\left(\frac{H_s}{kT}\right) \qquad (27)$$

qui ne dépend d'aucun paramètre ajustable,

loi que nous avons vérifié dans des conditions expérimentales où H_s varie de 0,2 eV et $\frac{dS}{dt} = \frac{1}{S_o}\frac{dS}{dt}$ varie de 0,1 à 10^{-4} par mn .

On peut donc affirmer que la vitesse de capture des électrons est déterminée par la probabilité de leur passage à travers la barrière de SCHOTTKY.


H
31
Fig. 29
p = 50 cm
Activation superficielle
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
mV
$e^{-H/kT}$
$\frac{ds}{dt} = 10^{-3}$/minute
$\frac{ds}{dt}$
10
100
1000
10^4
10^5

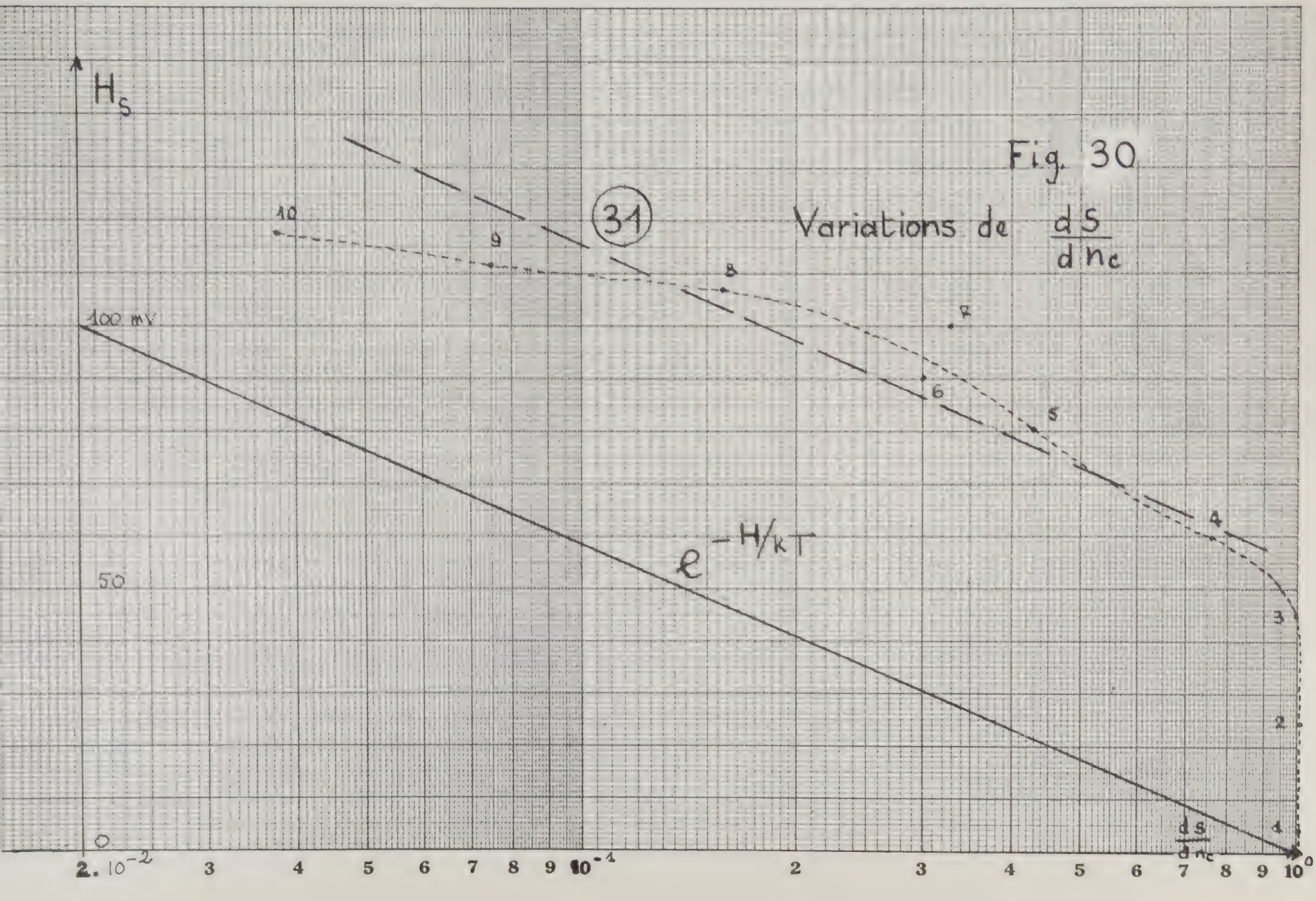


Fig. 30

(31) Variations de $\frac{dS}{dn_c}$

b) Deuxième type

C'est le cas des échantillons formés à température élevée ($t \simeq 300^{\circ}C$) dans un champ électrique faible ($\alpha = qE_o/kT \simeq 10^4\ cm^{-1}$).

5° EXPERIENCES DE CHIMISORPTION SUR LES ECHANTILLONS DU DEUXIEME TYPE

a) Expérimentalement, on constate que la cinétique suit d'abord la loi (27), puis que $\left|\frac{dS}{dt}\right|$ varie plus vite que la hauteur de barrière (voir Figure 29).

Nous avons essayé d'interpréter ce résultat.

b) On peut d'abord éliminer l'influence des termes de désorption ; dans ce cas, la vitesse de chimisorption s'écrit :

$$\frac{dn_c}{dt} = A \exp\left(-\frac{H_s}{kT}\right) - B \quad .$$

Le deuxième terme est négligeable devant le premier dès que H_s diffère de l'équilibre de kT ; or, dans l'exemple considéré, on peut constater que le ralentissement de S s'étend sur un intervalle de variations de H_s beaucoup plus grand.

Nous pouvons donc écrire $\frac{dn_c}{dt} \approx \exp\left(-\frac{H_s}{kT}\right)$ et conclure que c'est $\frac{dS}{dn_c}$ qui varie, ceci entraîne (voir page 53) que la densité d'impuretés ionisées dépend de n_c .

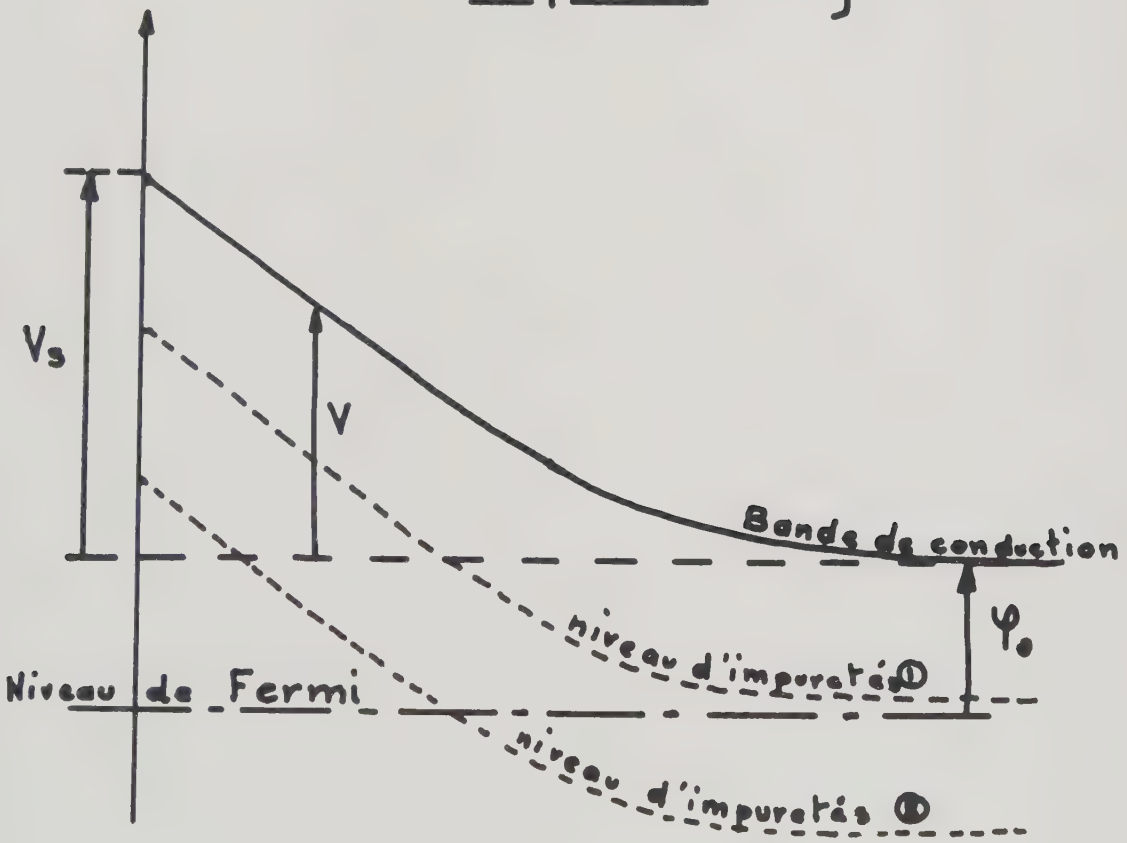
La figure 30 représente les variations de ce terme en fonction de H_s , tandis que la figure 32 représente les variations de S.

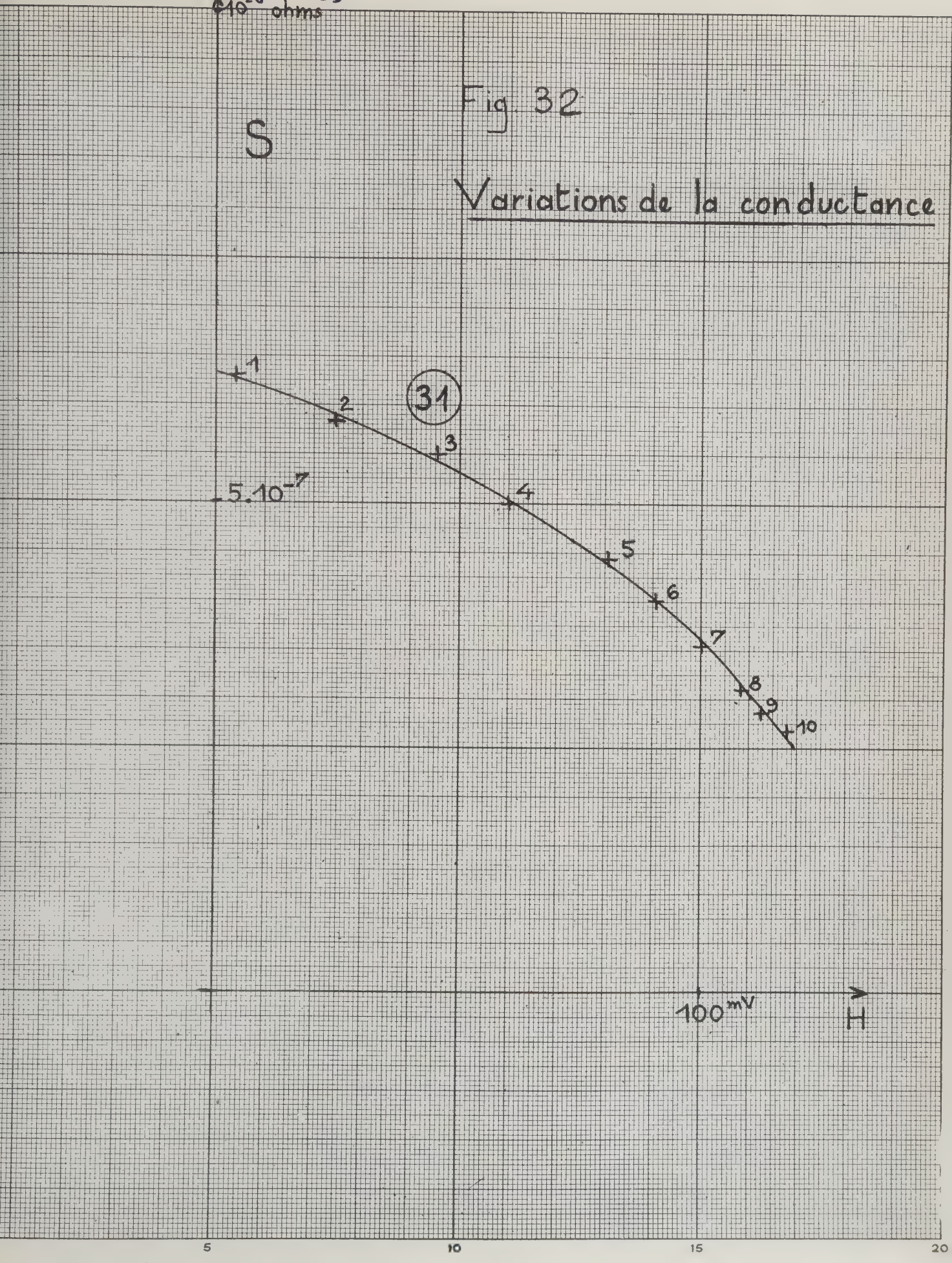
c) Interprétation des résultats

I) L'échantillon est homogène, mais la densité d'impuretés ionisées dépend de H_s .

Le niveau de FERMI des électrons est indépendant des conditions de surface, la densité électronique n_o au bas de la barrière est constante : une variation dL de la longueur de barrière s'accompagne d'une variation de la conductance par carré :

Cas de deux niveaux d'impuretés Fig 31





10^{-6} ohms
S
Fig. 32
Variations de la conductance
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
31
5.10^{-7}
100 mV
H
5
10
15
20

$$dS = \mu_n \, q \, n_o \, dL \quad .$$

La variation ne peut être due qu'à l'ionisation d'impuretés profondes au voisinage de la surface.

Si nous admettons que l'échantillon est homogène, dans ce cas, la densité d'impuretés ionisées $\rho(x, V)$ ne dépend que de V.

L'équation de POISSON $\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{4 \pi q^2}{\varepsilon} \rho$ admet alors l'intégrale première

$$\frac{1}{2} \left(\frac{dV}{dx}\right)^2 = \frac{4 \pi q^2}{\varepsilon} \int_o^{V_s} \rho(V) \, dV \quad .$$

Par suite de la neutralité électrique, le champ électrique en surface est donné par

$$- q \, E_s = \left(\frac{dV}{dx}\right)_s = \frac{4 \pi q^2}{\varepsilon} n_c \quad ,$$

d'où

$$\frac{2 \pi q^2}{\varepsilon} n_c^2 = \int_o^{V_s} \rho(V) \, dV \quad . \qquad (28)$$

Par différentiation, on obtient :

$$\frac{4 \pi q^2}{\varepsilon} n_c \, dn_c = \left(\frac{dV}{dx}\right)_s dn_c = \left| \rho(V) \, dV \right|_o^{V_s} = \rho(V_s) \left(\frac{dV}{dx}\right)_s dL \quad ,$$

soit donc

$$dn_c = \rho_s(V_s) \, dL \quad , \qquad (29)$$

ρ_s étant la densité d'impuretés ionisées en surface.

La courbe de la figure 30 représenterait donc les variations de $1/\rho_s$ en fonction de V_s .

Pour vérifier cette hypothèse, nous pouvons remarquer que nous connaissons, non seulement $\frac{dS}{dt}$, mais aussi S en fonction de $V_s - V_o$ (V_o étant la hauteur de barrière initiale).

Nous pouvons calculer graphiquement les intégrales

$$\bar{S} = \int_{t=0}^{t} \rho \, dS \qquad \text{et} \qquad \bar{V} = \int_{t=0}^{t} \rho \, dV \quad .$$

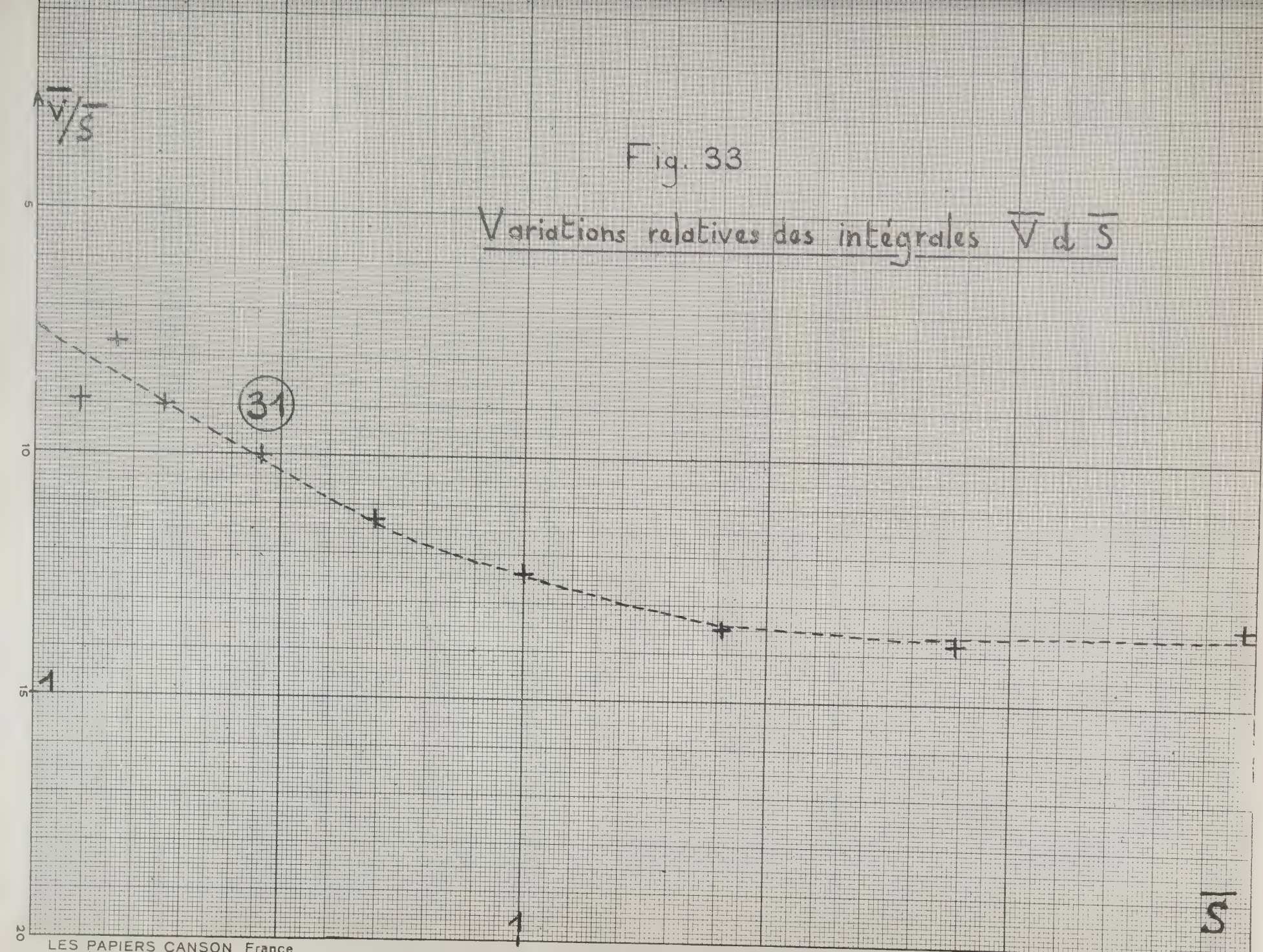


Fig. 33

Variations relatives des intégrales $\overline{V}$ & $\overline{S}$

LES PAPIERS CANSON France

Ces quantités doivent être égales à :

$$\left| \begin{array}{l} \bar{S} = k_1 \, (n_c - n_{c_o}) \\ \bar{V} = k_2 \, (n_c^{\,2} - n_{c_o}^{\,2}) \end{array} \right. .$$

On doit donc avoir la relation :

$$\frac{\bar{V}}{\bar{S}} = k \, (n_c + n_{c_o}) = a \, \bar{S} + b \quad . \qquad (30)$$

Expérimentalement, on trouve (voir Figure 33) une fonction décroissante de S.

Remarque - Cette hypothèse permet de montrer que dans certains cas la loi d'ELOVICH peut être vérifiée ; en effet, pour que l'on ait

$$\frac{dn_c}{dt} = a \, e^{-bn_c} \quad ,$$

il faut que n_c soit une fonction linéaire de V_s .

En tenant compte de (29), il faut donc que l'on ait

$$\rho(V_s) = A \, V_s \quad ,$$

c'est-à-dire une densité de niveaux d'impuretés dans la bande interdite $\frac{d\rho}{dV}$ constante.

Compte tenu des méthodes de préparation des catalyseurs, cette hypothèse n'est pas impossible à priori.

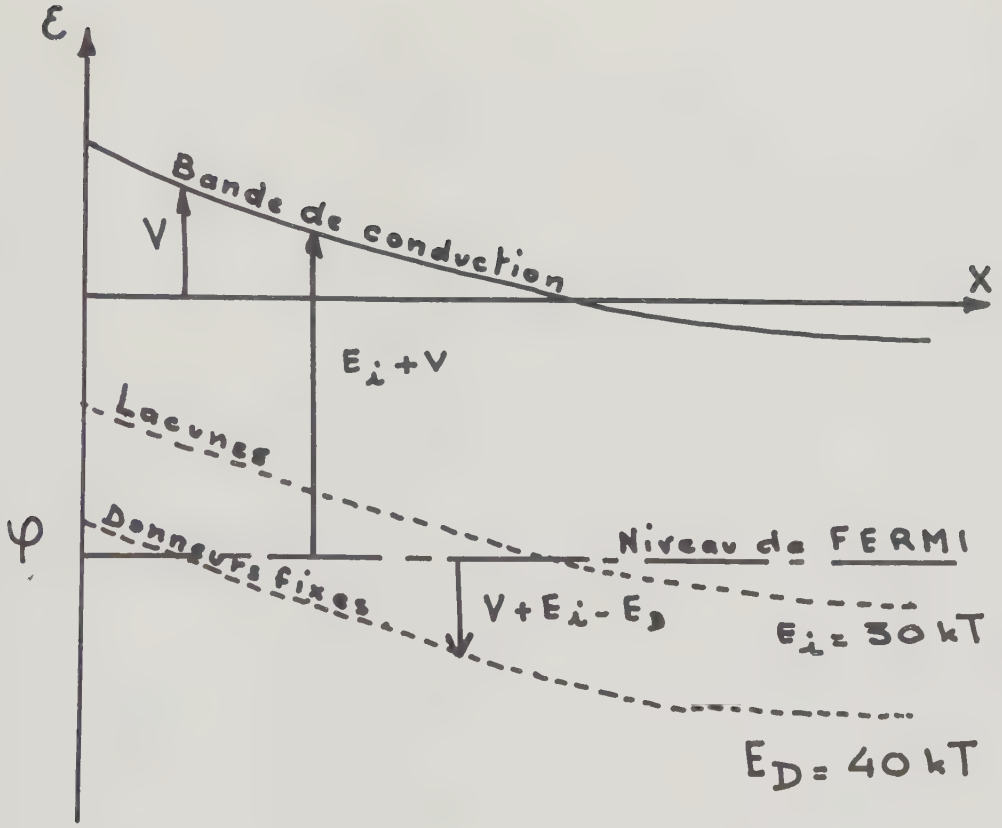
II) La répartition des impuretés n'est pas homogène. Dans ce cas, l'équation de POISSON n'admet plus l'intégrale première (28), quand H_s varie, la forme de la barrière se modifie autrement que par simple translation. La notion de longueur de barrière liée à la relation

$$dS = \mu_n \, q \, n_o \, dL$$

perd une grande partie de son intérêt.

Niveaux d'énergie dans l'échantillon

Fig : 34



Nous sommes amenés à résoudre l'équation de POISSON en tenant compte de l'inhomogénéité des échantillons. Ce problème ne peut être traité que numériquement [7].

Nous avons adopté un modèle légèrement simplifié. Nous chercherons principalement à justifier l'allure des résultats obtenus pour les variations de $\frac{dS}{dn_c}$. Nous ne pouvons pas espérer un accord quantitatif.

6° ETUDE DE LA RESOLUTION NUMERIQUE DE L'EQUATION DE POISSON

a) Hypothèses

Nous supposerons que l'échantillon contient :

- des lacunes d'oxygène en densité variable

$$N = N_c\, e^{-\alpha x} \qquad \text{(voir Chapitre II)}$$

- des donneurs profonds compensés par des accepteurs

$$N_D \simeq 3.10^{18}/cm^3 \qquad E_D \simeq 1\ eV$$
$$N_A \simeq 3.10^{14}/cm^3 \qquad \text{(voir Chapitre I)}$$

- des électrons libres.

Nous prendrons un niveau de référence des énergies (voir Figure 3) situé à E_i au-dessus du niveau de FERMI φ.

Comme dans le chapitre II, nous considérerons que nous avons un échantillon semi-infini, l'équation de POISSON devient une équation différentielle en x.

La charge d'espace en un point x est la somme de :

- celle due aux lacunes ionisées

$$\rho_L = \frac{q\, N_c\, e^{-\alpha x}}{1 + \exp\left(-\frac{V}{kT}\right)} \quad ,$$

---

7) Ces calculs ont nécessité l'emploi du calculateur FERRANTI du CEN-FAR, d'une rapidité comparable à celle d'un ordinateur IBM 704.

- celle due aux donneurs profonds ionisés

$$\rho_D = \frac{q\, N_D}{1 + \exp\left(-\frac{V + E_i - E_D}{kT}\right)} \quad ,$$

- celle due aux accepteurs que nous supposerons suffisamment profonds pour être toujours ionisés

$$\rho_A = - q\, N_A \quad ,$$

- celle due aux électrons libres

$$\rho_e = - q\, M_c \exp\left(-\frac{E_i + V}{kT}\right) \quad .$$

L'équation de POISSON s'écrit donc, kT étant l'unité d'énergie :

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{4\pi q^2}{\varepsilon\, kT}\left[\frac{N_c\, e^{-\alpha x}}{1 + e^{-V}} + \frac{N_D}{1 + \exp\left(E_o - E_i - V\right)} - N_A - M_c\, e^{-(E_i+V)}\right] \qquad (31)$$

b) Conditions aux limites

Nous utiliserons la relation

$$-q\, E_s = \left(\frac{dV}{dx}\right)_s = \frac{4\pi q}{\varepsilon}\left(q\, n_c + q\, n'_c\right) \quad , \qquad (32)$$

où n'_c représente éventuellement un autre type d'état de surface. Quand $x \longrightarrow \infty$, V doit rester fini et $V' \longrightarrow 0$ (ainsi que $V^{(n)}$).

Ceci nous définit donc une famille de solutions que nous désirons étudier en fonction des paramètres de surface V_s et E_s (ou la hauteur de barrière H_s et la densité d'atomes chimisorbés n_c).

Il est impossible d'intégrer numériquement un tel problème en se donnant une condition pour $x = 0$ et une autre pour $x \longrightarrow \infty$, il faut donc (par exemple) se donner une relation entre V et V' pour $x \longrightarrow \infty$ et calculer la solution jusqu'au point $x = 0$.

On peut faire un certain nombre de remarques sur le comportement des solutions à l'infini.

Si nous supposons qu'à l'infini la densité électronique n_1 est en équilibre avec les donneurs et les accepteurs, on a :

$$n_1 (N_A + n_1) = M_c N_D e^{-E_D} \quad .$$

Si on pose :

$$n_1 = M_c e^{-(E_i+V_o)} \quad ,$$

la condition $V'' \longrightarrow 0$ entraîne $V \longrightarrow V_o$.

Pour x fini, mais grand, V" est négatif, donc $V - V_o$ est négatif.

Les charges d'espace deviennent alors :

$$\rho_D = \frac{q N_c}{1 + e^{E_D-E_i-V}} \simeq q N_D e^{V+E_i-E_D} = q (N_A + n_1) e^{V-V_o} \quad ,$$

$$\rho_e = -q M_c e^{-(E_i+V)} = -q n_1 e^{V_o-V} \quad .$$

En posant

$$\omega = \frac{\varepsilon kT}{4 \pi q^2} \quad ,$$

(31) s'écrit alors :

$$\omega V'' \simeq N_c e^{V-\alpha x} + N_A (e^{V-V_o} - 1) - n_1 (e^{V_o-V} - e^{V-V_o}) \quad (33)$$

Pour réduire le nombre de paramètres arbitraires, nous utiliserons les relations (d'origine expérimentale) :

$$\left| \begin{array}{l} N_c \approx M_c \\ n_1 \approx M_c e^{-E_i} \quad , \text{ soit donc } V_o \approx 0 \ ; \end{array} \right. \qquad (34)$$

par conséquent :

$$N_A \simeq \frac{N_D M_c e^{-E_D}}{n_1} \simeq N_D e^{E_i-E_D} \quad .$$

Pour former une équation sans dimensions, nous prendrons comme unité de longueur

$$\lambda_o = \sqrt{\frac{\varepsilon kT}{2\pi q^2 M_c}} = \sqrt{\frac{\omega}{2 M_c}} \simeq 2.10^{-7} \text{ cm} \quad . \qquad (35)$$

Si on pose :

$$\bar{x} = \frac{x}{\lambda_o} \quad , \qquad \bar{\alpha} = \alpha \lambda_o \quad , \qquad A = \frac{N_D}{M_c} e^{E_i - E_D} \quad ,$$

(31) s'écrit :

$$2 V'' = \frac{e^{-\bar{\alpha}\bar{x}}}{1 + e^{-V}} + A \left(\frac{1}{e^{E_i - E_D} + e^{-V}} - 1\right) - e^{-E_i} \left(e^{-V} - \frac{1}{e^{E_i - E_D} + e^{-V}}\right) \qquad (36)$$

Nous utiliserons les données numériques suivantes :

$$E_i = 30 \quad , \quad E_D = 40 \quad , \quad \frac{N_D}{M_c} = 0,1 \quad \text{d'où} \quad A = 0,1 \times e^{-10} \quad .$$

Pour comparer les résultats expérimentaux au calcul, il nous faut encore calculer les variations de la conductance S :

$$S = \int_{x=0}^{x=W} \mu_n \, q \, n \, dx \quad ;$$

la variation $\delta S = \delta(\mu_n \, q \, n_1 \, \lambda_o \, S_1)$

où $S_1 = \int (e^{-V} - 1) \, dx \quad .$ (37)

On obtient une relation entre V et V' pour $x \longrightarrow \infty$ en remarquant qu'il existe (à condition que $\frac{e^{-\alpha x}}{V} \longrightarrow 0$) une famille de solutions asymptotiques que vérifient l'équation

$$2 V'' = A (e^{V} - 1) + B (e^{V} - e^{-V}) \qquad (38)$$

où $B = e^{-E_i} = e^{-30}$.

Une première intégration donne

$$V'^2 = A\,(e^V - V - 1) + B\,(e^V + e^{-V} - 2) \quad .$$

Les deux termes du deuxième membre varient comme V^2 quand $V \longrightarrow 0$, on peut donc négliger la charge d'espace des électrons dans la solution asymptotique et on obtient :

$$V'^2 = A\,(e^V - V - 1) \quad . \qquad (39)$$

De la même manière, (36) se simplifie en :

$$2\,V'' = \frac{e^{-\bar{\alpha}\bar{x}}}{1 + e^{-V}} + A\left(\frac{1}{e^{E_i - E_D} + e^{-V}} - 1\right) - e^{-(E_i + V)} \quad . \qquad (36\text{ bis})$$

x ne figurant pas dans (39), la famille des conditions aux limites s'obtient en faisant varier le paramètre x_o dans le système :

$$\left\{ \begin{array}{l} x = x_o \\ V = \text{Cte} = -0{,}01 \\ V' = +\sqrt{A(e^V - V - 1)} \end{array} \right. \qquad (40)$$

Une méthode numérique classique permet alors d'intégrer (36 bis) dans l'intervalle $(0, x_o)$.

Discussion

Quand $V \longrightarrow 0$, $e^V - V - 1 \sim \frac{1}{2} V^2$;

donc $$V' \sim -V\sqrt{\frac{A}{2}} \quad ,$$

V varie comme $$\exp\left(-\bar{x}\sqrt{\frac{A}{2}}\right) \quad .$$

L'équation (38) sera donc valable si

$$\bar{\alpha}^2 > \frac{A}{2} = 2{,}5.10^{-6} \quad ,$$

soit $$\bar{\alpha} > 1{,}6.10^{-3} \quad ,$$

d'où $$\alpha > 0{,}8.10^4 \text{ cm}^{-1} \quad \text{ou encore} \quad E_o > 200 \text{ V/cm} \quad ,$$

condition qui est toujours vérifiée dans le cas des échantillons étudiés.

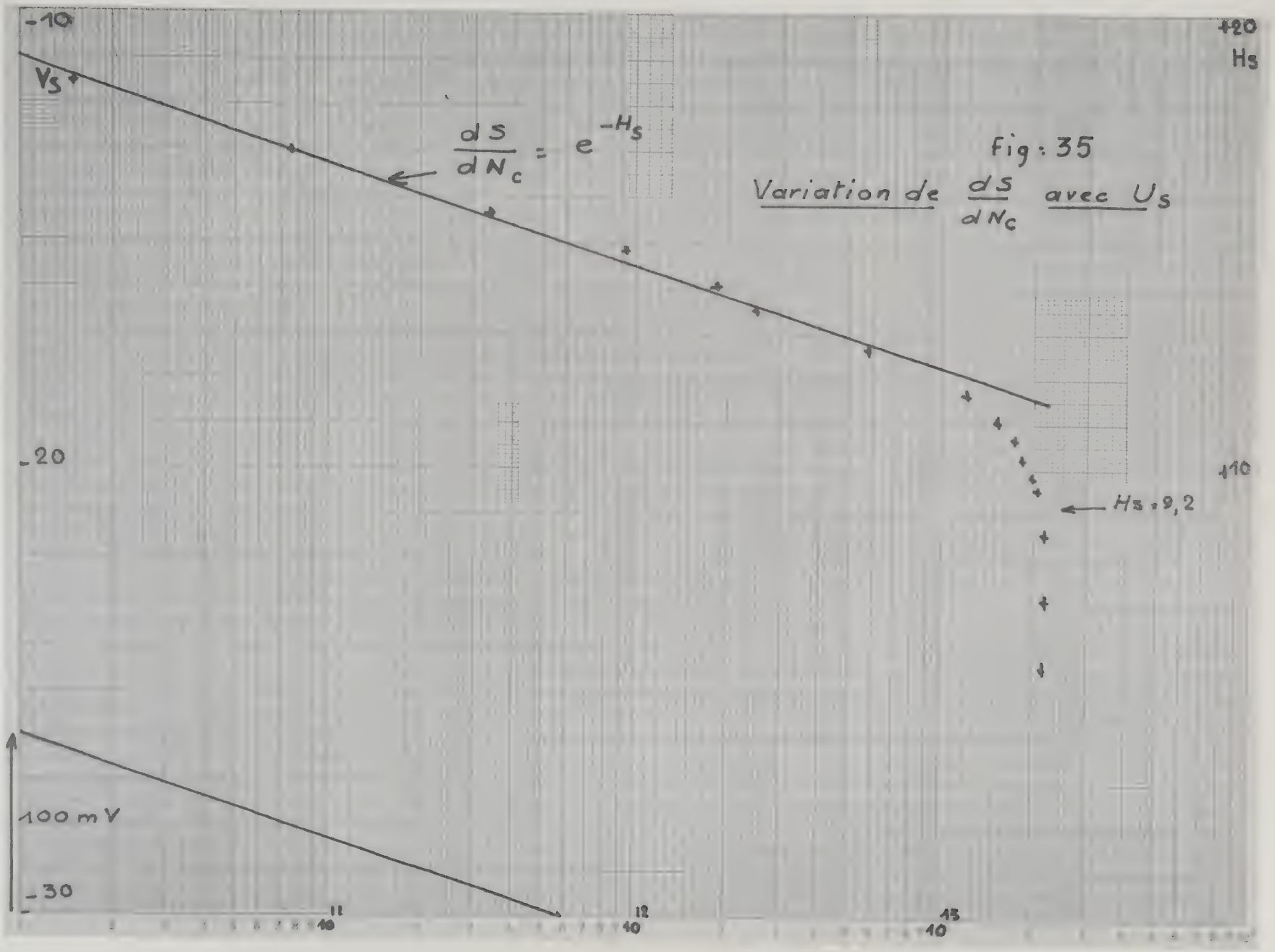


Fig : 35

Variation de $\frac{dS}{dN_c}$ avec U_s

c) Résultats du calcul

Nous avons pris $\bar{\alpha} = 3.10^{-3}$, ce qui correspond à peu près à la valeur numérique $E_o \simeq 500$ V/cm du champ appliqué dans la formation de l'échantillon correspondant à la figure 30.

Nous avons fait varier V_s entre -30 kT et +30 kT (c'est-à-dire H_s de 0 à 1,5 eV).

En dépouillant le résultat du calcul, on s'aperçoit qu'on peut mettre $\frac{dS}{dn_c}$ sous la forme

$$\frac{dS}{dn_c} = \frac{C}{1 + \exp\left(\frac{H_s - H_o}{kT}\right)} \quad , \qquad (41)$$

c'est-à-dire que

$$\frac{dS}{dn_c} = C = Cte \qquad \text{si} \quad H_s < H_o \quad ,$$

$$= C\, e^{H_o/kT}\, e^{-H_s/kT} \qquad \text{si} \quad H_s > H_o \quad .$$

La figure 35 représente le résultat du calcul.

Sur la figure 36 nous portons V(x) et $E = \frac{dV}{dx}$ dans différents cas. On peut justifier ces résultats par le calcul moyennant un certain nombre d'approximations. Si V est négatif, (36 bis) peut se simplifier en

$$2\,V'' = e^{V-\bar{\alpha}.\bar{x}} + A\,(e^{V} - 1) - e^{-(E_i+V)} \quad ; \qquad (42)$$

si, de plus,

$$V < -\frac{1}{2}\, E_i \quad ,$$

(42) peut encore se simplifier en

$$2\,V'' = -\,A - e^{-(E_i+V)} \quad ,$$

ou, en posant : $H = E_i + V$,

$$2\,H'' = -\,A - e^{-H} \quad ;$$

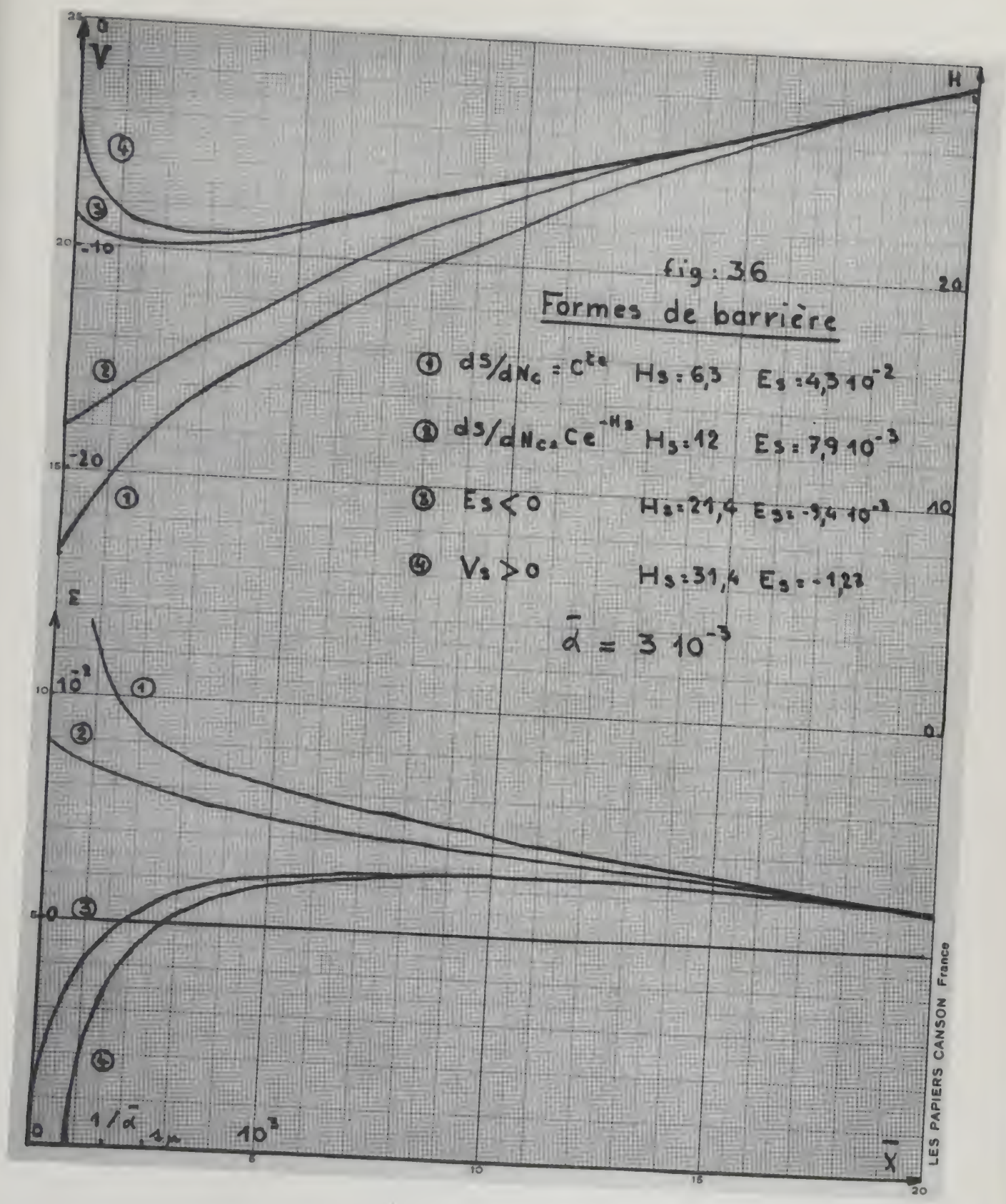


fig : 36

Formes de barrière

① $dS/dN_c = C^{te}$ $H_s = 6,3$ $E_s = 4,3\,10^{-2}$

② $dS/dN_c = Ce^{-H_s}$ $H_s = 12$ $E_s = 7,9\,10^{-3}$

③ $E_s < 0$ $H_s = 21,4$ $E_s = -3,4\,10^{-3}$

④ $V_s > 0$ $H_s = 31,4$ $E_s = -1,23$

$\bar{\alpha} = 3\,10^{-3}$

une première intégration donne :

$$H'^2_s = - A V_s + e^{-H_s} - e^{-E_i} \quad ;$$

cette relation peut s'écrire :

$$H'^2_s \simeq - A V_s \qquad \text{si} \quad H_s > H_o \quad ,$$
$$\simeq e^{-H_s} \qquad \text{si} \quad H_s < H_o \quad ,$$

H_o étant déterminé par :

$$e^{-H_o} = - A V_o = (E_i - H_o) \frac{N_D}{M_c} e^{E_i - E_D} \quad . \qquad (43)$$

Cette équation transcendante se résout par itération :

$$H_o = 9,2 \; kT \quad .$$

Il y a accumulation des électrons en surface, par conséquent :

$$S_1 = \int_o^W (e^{-V} - 1) \, d\bar{x} \simeq \left[\frac{e^{-V}}{(\frac{dV}{dx})} \right]_{x=0} = \frac{e^{-V_s}}{H'_s} \quad .$$

- Si $H_s < H_o$,

$$e^{-V_s} \simeq e^{E_i} H'^2_s \quad ,$$

d'où

$$dS = \mu \, q \, M_c e^{-E_i} \lambda_o \, dS_1$$
$$= \mu \, q \, M_c \, \lambda_o \, dH'_s \quad ;$$

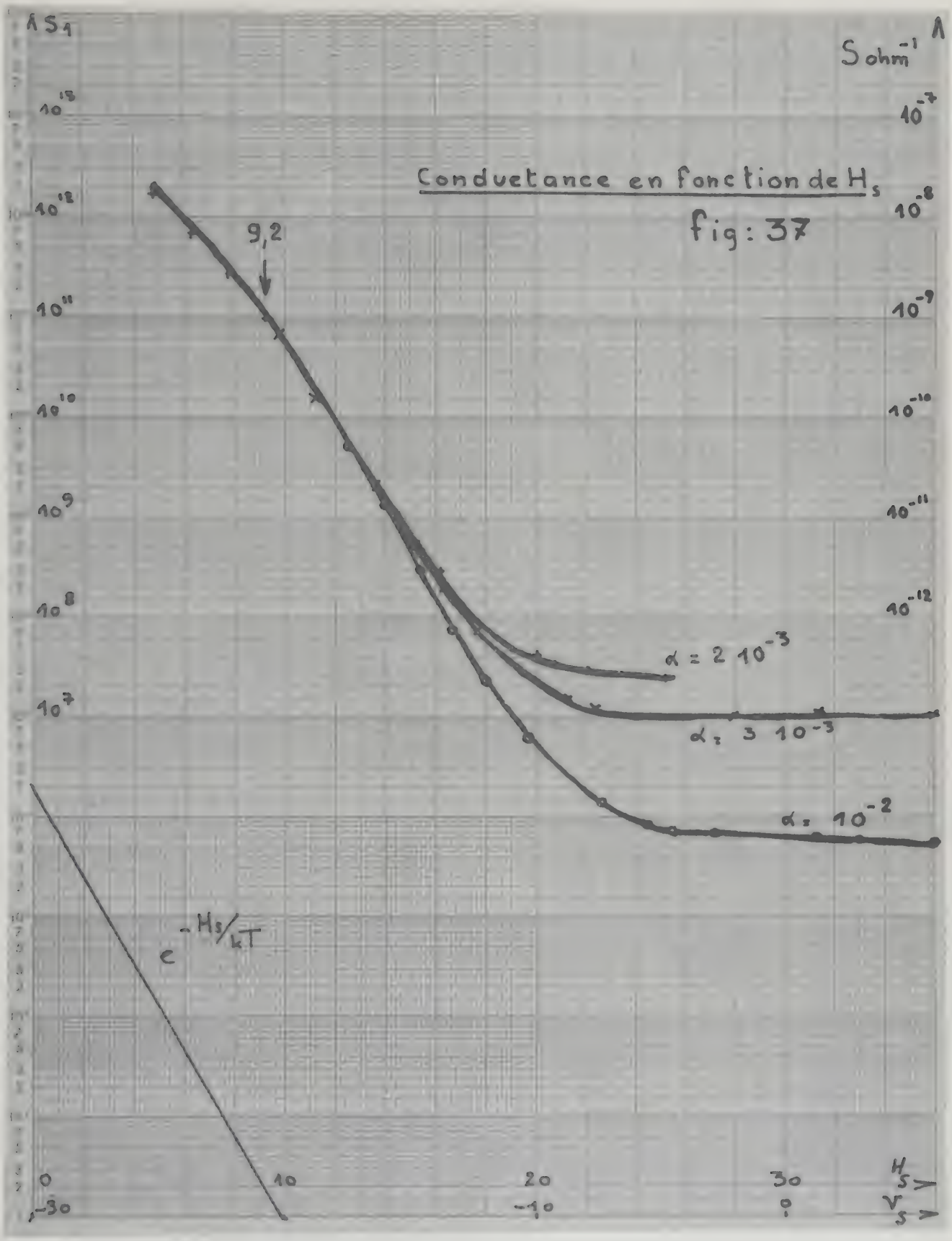
or, d'après (32)

$$-q \, (\frac{kT}{\lambda_o}) \, dH'_s = \frac{4 \pi q^2}{\mathcal{E}} \, dn_c \quad ,$$

on a donc :

$$\frac{dS}{dn_c} = - \frac{1}{2} \mu \, q \quad ; \qquad (44)$$

qui est (au facteur $\frac{1}{2}$ près) la valeur maximum de ce rapport (voir (24)).


Conductance en fonction de H_s
fig: 37
ΛS_1
$S\,ohm^{-1}$ Λ
10^{13}
10^{12}
10^{11}
10^{10}
10^{9}
10^{8}
10^{7}
10^{-7}
10^{-8}
10^{-9}
10^{-10}
10^{-11}
10^{-12}
9,2
$\alpha = 2\ 10^{-3}$
$\alpha = 3\ 10^{-3}$
$\alpha = 10^{-2}$
$e^{-H_s/kT}$
0
10
20
30
H_s >
-30
-10
0
V_s >

- Si $H_s > H_o$,

$$H'^2_s \simeq - A V_s \quad ,$$

$$S_1 = \frac{1}{H'_s} \exp\left(\frac{H'^2_s}{A}\right) \quad ,$$

d'où

$$\frac{dS_1}{dH'_s} = \left(2 + \frac{1}{V_s}\right) \frac{1}{A} e^{-V_s} \simeq \frac{2}{A} e^{-V_s} \quad .$$

On voit donc que $\frac{dS}{dn_c}$ varie comme e^{-H_s} .

d) Comparaison avec les résultats expérimentaux

On peut comparer les résultats théoriques (Figure 35) aux résultats expérimentaux (Figure 30) ; il y a concordance, aux erreurs expérimentales près, à condition d'admettre que :

$$V_s \sim -20 \qquad \text{soit} \qquad H_s \sim 10\ kT = 0{,}25\ eV \quad .$$

Pour confirmer ce résultat, nous avons porté sur la figure 37 les variations calculées de S_1 (proportionnel au nombre de porteurs libres à une constante additive près) avec H_s .

On voit que, si $H_s = H_o = 9{,}2\ kT$, $S_1 \simeq 10^{11}$.

Si on admet $\mu_n \sim 1\ cm^2/V.s$, $n_1 \sim 10^6$ électron/cm^3 ,

alors $S \sim 10^{-9}$ ohm^{-1}/carré .

Cette valeur est d'un ordre de grandeur correct, compte tenu de l'arbitraire des données numériques du modèle choisi.

Nous pouvons conclure que :

- la charge piégée en surface est positive

$$(q\, n_c + q\, n'_c < 0) \ ,$$

et il existe une barrière d'accumulation ;

- les variations de S en fonction de V_s ou n_c ne dépendent pas du champ électrique du formage dans les conditions expérimentales où nous nous sommes placés.

On peut concilier ces conclusions avec le calcul du chapitre II et avec l'existence de deux types d'échantillons :

- A l'intérieur de l'échantillon, la distribution de lacunes décroît, à partir de la surface, avec une longueur caractéristique de l'ordre de $\frac{1}{\alpha} = \frac{kT}{qE_o}$, l'onde profonde existe mais n'intervient pas dans nos expériences.

- La charge positive en surface est constituée par une couche de lacunes d'oxygène, totalement ionisées, son épaisseur est de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-6} cm .

En effet, pour $H_s = H_o$, $E_s \simeq 10^{-2}$,

donc

$$n_c = \frac{kT}{q} \frac{\varepsilon}{4\pi q} \frac{1}{\lambda_o} E_s = 10^{13} E_s$$

$$\simeq 10^{11} \text{ atomes/cm}^2 ;$$

pour des valeurs de H_s inférieurs, n_c croît comme $e^{-H_s/2}$ et peut éventuellement atteindre $10^{13}/\text{cm}^2$.

L'importance de cette couche semble croître avec le champ électrique E_o , mais le calcul de la relation est impossible.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par LANDER [41] sur des monocristaux de ZnO. Il a observé l'existence d'une couche réduite et d'une barrière d'accumulation.

La chimisorption de l'oxygène sur un cristal qui contient de nombreuses lacunes superficielles peut être envisagée comme une réoxydation ; le transfert électronique correspond alors à la formation d'ions O^- s'intégrant dans le réseau.

La photodésorption correspond à une photodécomposition : les atomes d'oxygène sont facilement libérés après avoir été neutralisés par capture d'un trou créé optiquement.

Ce point de vue permet peut-être de comprendre la faible valeur des sections efficaces de capture obtenues.

CONCLUSIONS

Dans ce travail, nous avons étudié la chimisorption de l'oxygène sur des monocristaux de rutile que nous avons "dopés" en surface afin de nous rapprocher de la structure des catalyseurs réels.

La partie expérimentale comporte :

1° La mise au point de la formation des échantillons par migration des lacunes d'oxygène sous l'action d'un champ électrique ;

2° La mesure simultanée, en fonction du temps, de la conductance superficielle et de la hauteur de barrière de surface.

La partie théorique comprend :

1° L'étude de la pénétration des lacunes d'oxygène sous l'action d'un champ électrique. Lors de la pénétration des lacunes à partir de la surface, le rôle du champ électrique est de créer un courant de lacunes constant entre la surface et un front avançant linéairement avec le temps. Ceci explique un certain nombre de résultats déjà connus.

2° Le calcul de la cinétique du transfert électronique à travers la barrière de SCHOTTKY, en particulier dans le cas où l'échantillon est inhomogène.

L'interprétation des résultats expérimentaux conduits aux résultats suivants :

Il apparaît qu'il existe deux types d'échantillons ; les premiers permettent de vérifier la loi

$$\frac{dn_c}{dt} \simeq \exp\left(-\frac{H_s}{kT}\right) \quad .$$

Dans les expériences portant sur le deuxième type d'échantillon, nous avons montré qu'il faut admettre que cette loi est toujours valable, mais que $\frac{dS}{dn_c}$ varie comme

$$\frac{dS}{dn_c} \approx \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{H_s - H_o}{kT}\right)} \quad .$$

Cette loi de variation peut être interprétée si l'on admet qu'il existe en surface une barrière d'accumulation. Ce résultat n'est pas surprenant, car l'étude théorique du formage prévoit l'existence d'une couche très mince de lacunes d'oxygène ionisées.

On doit noter que la chimisorption de l'oxygène sur des échantillons contenant des lacunes correspond plutôt à une oxydation superficielle.

En conclusion, la chimisorption sur ce type d'échantillon peut s'interpréter dans le cadre de la théorie électronique.

L'étude sur des monocristaux nous a permis de nous affranchir de nombreuses hypothèses et de confirmer les théories existantes.

D'autre part, la structure fortement inhomogène de nos échantillons n'influence pas sensiblement les résultats qui peuvent donc être appliqués aux catalyseurs réels.

APPENDICE 1

A -

L'équation (12)

$$\frac{\partial^2 N}{\partial x^2} - \left(\frac{qE_o}{kT}\right) \frac{\partial N}{\partial x} - \frac{1}{D} \frac{\partial N}{\partial t} = S(x,t) = \left(\frac{qE_o}{kT}\right) N_o \delta(x)$$

est linéaire dans l'espace $x > 0$, $t > 0$, on peut superposer les solutions. Cherchons la solution de GREEN, c'est-à-dire la solution qui correspond à $S = \delta(x)\ \delta(t)$.

Posons $\alpha = \frac{qE_o}{kT}$, si on fait le changement de variables

$$\tau = D\,t$$

$$x' = x - \alpha\ \tau \quad ,$$

l'équation sans deuxième membre devient :

$$\frac{\partial^2 N}{dx'^2} - \frac{\partial N}{\partial \tau} = 0 \quad ,$$

d'où la solution :

$$D(x',\ \tau) = \frac{1}{\sqrt{\pi\ \tau}}\ \exp - \frac{x'^2}{4\ \tau}$$

$$D(x,\ \tau) = \frac{1}{\sqrt{\pi\ \tau}}\ \exp - \frac{(x - \alpha\ \tau)^2}{4\ \tau} \quad .$$

La solution réelle s'obtient en supposant des solutions D. Cependant, nous pouvons remarquer que la source de lacunes ionisées est localisée au point $x = 0$, $S = \alpha\ N_o\ \delta(x)$; par conséquent

$$N(x,\ t) = \int_o^t K(t')\ D(x',\ t-t')\ dt' \quad ,$$

K(t) étant une fonction que l'on détermine en prenant les transformées de LAPLACE :

$$N(x, p) = K(p)\ D(x, p)\ .$$

La condition aux limites $N(0, t) = N_c$ devient :

$$N(0, p) = K(p)\ D(0, p)\ ,$$

soit

$$\frac{N_c}{p} = K(p)\ \frac{1}{\sqrt{p + \frac{\alpha^2}{4}}}\ ;$$

si on pose $\frac{\alpha^2}{4} = \beta$:

$$K(p) = \frac{N_c}{p}\ \sqrt{p + \beta}\ .$$

Comme

$$D(x, \tau) = \frac{1}{\sqrt{\pi\ \tau}}\ e^{-x^2/4\ \tau}\ e^{x\sqrt{\beta}}\ e^{-\beta\ \tau}$$

$$D(x, p) = e^{x\sqrt{\beta}}\ \frac{1}{\sqrt{p + \beta}}\ e^{-x\sqrt{p + \beta}}\ .$$

Par conséquent :

$$N(x, p) = (N_o\ e^{x\sqrt{\beta}})\ \frac{1}{p}\ e^{-x\sqrt{p+\beta}}\ .$$

Dans le cas $E_o = 0$:

$$N(x, p) = N_c\ \frac{1}{p}\ e^{-x\sqrt{p}}$$

d'où

$$N(x, \tau) = N_c\ \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{\tau}}\right)\ .$$

Dans le cas $E_o \neq 0$, il faut calculer

$$\frac{1}{2\ \pi\ i} \int_{o-i\ \infty}^{o+i\ \infty} \frac{1}{p}\ e^{-x\sqrt{p+\beta}}\ e^{p\tau}\ dp\ .$$

La fonction à intégrer présente un pôle $p = 0$ dont le résidu donne $e^{-x\sqrt{\beta}}$, une ligne de branchement $(-\beta, -\infty)$ qui donne :

$$- \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{e^{-(y^2+\beta)\tau}}{y^2+\beta} \sin xy \; y \; dy =$$

$$= - \frac{1}{2} \left[e^{-x\sqrt{\beta}} \operatorname{erfc} \left(\sqrt{\beta\tau} - \frac{x}{2\sqrt{\tau}} \right) - e^{x\sqrt{\beta}} \operatorname{erfc} \left(\sqrt{\beta\tau} + \frac{x}{2\sqrt{\tau}} \right) \right]$$

d'où

$$N(x, \tau) = \frac{N_c}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x - \alpha\tau}{2\sqrt{\tau}} \right) + e^{\alpha x} \operatorname{erfc} \left(\frac{x + \alpha\tau}{2\sqrt{\tau}} \right) \right] .$$

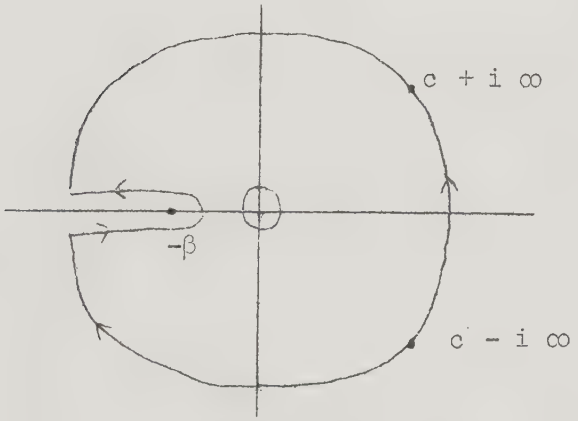


Figure 38

Singularités de $\frac{1}{p} e^{-x\sqrt{p+\beta}}$

B -

L'équation (14) s'écrit dans l'espace $x > w$:

$$D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} - \mu_i E_o \frac{\partial w}{\partial x} - \frac{\partial N}{\partial t} = \mu_i E_o N_w \delta (x - w) \quad .$$

La solution de GREEN précédente est toujours valable

$$D(x', \tau) = \frac{1}{\sqrt{\pi\tau}} e^{-x'^2/4\tau}$$

avec $x' = x - \alpha\tau = x - w$.

La différence est qu'il faut supposer la source localisée en $x = w$ (soit $x' = 0$), donc

$$N(x',\ p) = K'(p)\ D(x',\ p)\ .$$

La valeur aux limites est donc :

$$N(x' = 0\ ,\ p) = K'(p)\ D'(0,\ p) = \frac{1}{\sqrt{p}}\ K'(p) \quad ,$$

d'où la condition

$$K'(p) = N_c\ \sqrt{p}\ \ W(p)$$

$$N(x',\ p) = N_c\ e^{-x'\sqrt{p}}\ W(p) \quad .$$

Dans le cas général, on peut écrire :

$$N(x',\tau) = N_c \int_0^{\tau} \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\ \ \frac{x'}{\tau'^{3/2}}\ \ e^{-x'^2/4\tau'}\ W(\tau - \tau')\ d\tau' \quad .$$

Dans le cas où

$$W(\tau) \ = \ e^{-\alpha^2\tau} \quad ,$$

$$W(p) = \frac{1}{p + \alpha^2}$$

et

$$N(x',\tau) = \frac{1}{2}\ N_c\ e^{-\alpha^2\tau}\ \left[e^{i\alpha x'}\ \operatorname{erfc}\ (\frac{1}{2}\ \frac{x'}{\sqrt{\tau}} + i\alpha\sqrt{\tau}) + c.c.\right]$$

$$= N_c\ e^{-\alpha^2\tau}\,\mathcal{R}e\left[e^{i\alpha x'}\ \operatorname{erfc}\ (\frac{1}{2}\frac{x'}{\sqrt{\tau}}\ + i\alpha\sqrt{\tau})\right] \quad .$$

APPENDICE 2

Barrière de SCHOTTKY contenant des impuretés profondes

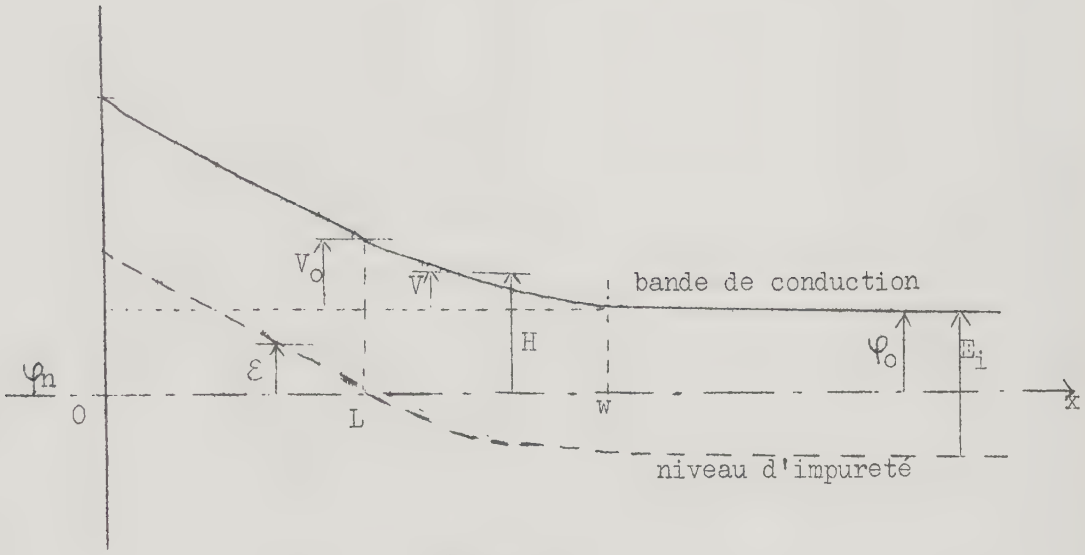


Figure 39

Soit N_o la densité d'impuretés, supposée uniforme.

Soit $\mathcal{E} = H - E_i = V + \varphi_o - E_i = V - V_o$.

La densité de porteurs à l'équilibre

$$n_o = N_c \exp\left(-\frac{\varphi_o}{kT}\right) = N_o \exp\left(-\frac{V_o}{kT}\right)$$

$$= \sqrt{N_c N_o e^{-E_i/kT}}$$

si on néglige la compensation.

La densité de charge d'espace

$$\rho = q \left[\frac{N_o}{1 + \exp\left(-\frac{\mathcal{E}}{kT}\right)} - n_o \exp\left(-\frac{V}{kT}\right) \right]$$

$$= q N_o \left[\frac{1}{1 + \exp\left(\frac{V_o - V}{kT}\right)} - \exp\left(-\frac{V_o + V}{kT}\right) \right]$$

$$= q N_o \left(\frac{1}{1+\alpha Z} - \frac{Z}{\alpha}\right)$$

si on pose

$$\alpha = \frac{N_o}{n_o} = e^{V_o/kT}$$

$$Z = e^{-V/kT} \quad .$$

Une première intégration de l'équation de POISSON donne

$$\frac{1}{2}\left(\frac{dV}{dx}\right)^2 = \frac{4\pi q^2 N_o kT}{\mathcal{E}} I(Z) \quad ,$$

où

$$I(Z) = \int_Z^1 \frac{1}{1 + \alpha Z'} - \frac{Z'}{\alpha}\frac{dZ'}{Z'} = \left[\mathrm{Log}\left(\frac{Z'}{1 + \alpha Z'}\right) - \frac{Z'}{\alpha} \right]_Z^1$$

$$= \mathrm{Log}\left(\frac{1}{1+\alpha}\right) - \frac{1}{\alpha} + \frac{V}{kT} + \mathrm{Log}\left[1 + \exp\left(\frac{V_o - V}{kT}\right)\right] + \exp -\left(\frac{V_o + V}{kT}\right)$$

Dès que $V > kT$,

$$I(Z) \simeq \frac{V - V_o}{kT} + \mathrm{Log}\left[1 + \exp\left(\frac{V_o - V}{kT}\right)\right] \quad .$$

Cette expression se simplifie, si $V > V_o$ ou $V < V_o$; on voit apparaître deux domaines $x < L$ et $x > L$.

1° Si $V < V_o$ (soit $x > L$) :

$$I \approx \exp\left(\frac{V - V_o}{kT}\right) \quad .$$

Soit $\lambda_D(N_o) = \sqrt{\frac{\varepsilon kT}{4\pi q^2 N_o}}$, la solution s'écrit

$$x - L = \sqrt{2}\ \lambda_D(N_o) \left[\exp\left(\frac{V_o - V}{2kT}\right) - 1\right] \quad .$$

La région conductrice qui correspond à $V \sim kT$ se trouve donc placée à $x > w$ où $w - L \simeq w = \sqrt{2}\ \lambda_D(N_o)\ e^{V_o/2kT} = \sqrt{2}\ \lambda_D(n_o)$.

2° Si $V > V_o$

$$I \approx \frac{V - V_o}{kT}$$

dès que $V - V_o > kT$.

La solution est donc $V - V_o = \frac{2\pi q^2 N_o}{\varepsilon}(x - L)^2$, c'est-à-dire la barrière parabolique classique.

La longueur de barrière L correspond donc à la traversée du niveau de FERMI par le niveau d'impuretés.

Quand L varie, on remarque que la solution pour $V < V_o$ ne dépend de L que par une simple translation si φ_o ne varie pas.

On a donc alors

$$dn_c = N_o\ dL$$

et $$\frac{dS}{\mu q} = -n_o\ dL \quad .$$

BIBLIOGRAPHIE

[1] AIGRAIN P., DUGAS C., Zeit. f. Elektrochemie, 1952, 56, 363.

[2] AIGRAIN P., ENGLERT F., Les semi-conducteurs, Dunod, 1958.

[3] BRECKENRIDGE R.G., HOSLER W.R., Phys. Rev., 1953, 91, 793.

[4] CRONEMEYER D.C., Phys. Rev., 1952, 87, 876.

[5] CRONEMEYER D.C., Phys. Rev., 1959, 113, 1222.

[6] ELOVICH, Zhur. Fiz. Khim. SSSR, 1939, 13, 1761.

[7] FAN H.Y., Report on progress in Physics, 1956, XIX, 107.

[8] GARINO CANINA V., Thèse, Paris 1956.

[9] GARINO CANINA V., non publié (Rapport interne de SAINT GOBAIN).

[10] GARRETT C.G.B., J. Chemical Physics, 1960, 33, 4, 966.

[11] GERMAIN, C.R. Acad. Sci., 1954, 238, 236 et 245.

[12] GODEFROY L., Onde Electrique, 1958, 38, 55.

[13] GRANT F.A., Rev. Mod. Physics, 1959, 31, 646.

[14] HANNAY H.B., SMYTH C.P., J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 171.

[15] HAUFFE K., ENGEL H.J., Zeit. f. Elektrochem., 1952, 56, 366 ; 1953, 57, 762.

[16] HAUFFE K., Semi-conductors surface physics, Proc. of Conf. on the Physics of semiconductor surfaces, Ed. R.H. KINSTON, University of Pennsylvania, University Press, 1956.

[17] HENISH, Electrical Communications, 1948, 25, 163.

[18] HITTORF, 1873.

[19] KOLLER A., POSPISZIL, Czechoslov. J. Phys., 1958, 8, 315.

[20] KRUSEMEYER H.J., THOMAS D.G., J. Phys. Chem. Solids, 1958, 4, 70.

[21] MATVEEV K., BOROSKOV S., Problemy i Kinetiky i Katalisa, 1955, 8, 163.

[22] MOLLWO, Photoconductivity Conference, Ed. BRECKENRIDGE, p.509.

[23] MOORE Jr. C.H., Mining Engng. Min. Trans., 1949, 184, 194.

[24] PARKER R.A., WASILIK J.W., Phys. Rev., 1960, 120, 1631.

[25] PELL E.M., J. Appl. Phys., 1960, 31, 291.

[26] Phase diagrams for ceramists, Amer. Ceramic Soc. Inc., 1956.

[27] RIGAUX C., THUILLIER J.M., J. of Electronics, 1958, 4, 175.

[28] ROCARD Y., Dynamique générale des vibrations, Ed. MASSON, 1949, p. 156.

[29] SCHUTTLER R., JEANTON M.L., DOUZOU P., C.R. Acad. Sci., 1960, 250, 506.

[30] SCHWAB G.M., Proc. of the Int. Congress on Catalysis, 1956, Acad. Press, N.Y. 1957.

[31] SCHWAB G.M., BLOCK J., Zeit. f. Elektrochem., 1954, 58, 756.

[32] SCHOCKLEY W., READ W.T., Phys. Rev., 1952, 87, 835.

[33] SOMMERFELD, Partial differential equations in physics, Acad. Press, 1949, p.77.

[34] THUILLIER J.M., Thèse, Paris 1958, Ann. Phys. 1960, p.855.

[35] Trilinear chart of nuclear species, Ed. SULLIVAN, A.E.C. 1957.

[36] WEISZ, J. Chem. Phys., 1952, 20, 1483.

[37] WOLKENSTEIN T., J. Chimie Physique, 1957, 54, 175 et 181.

[38] WOLKENSTEIN T., Théories électroniques de la catalyse sur les semi-conducteurs, Ed. MASSON 1961.

[39] LEE T.D., LOW F.E., PINES D., Phys. Rev., 1953, 90, 297 ; 1955, 98, 414.

[40] FREDERIKSE H.P.R., HOSLER W.R., BECKER J.H., Proc. Int. Conf. on semiconductor physics, Prague 1960, R 7 (p. 868).

[41] LANDER J.J., J. Phys. Chem. Solids, 1960, 14, 137.

Voir aussi :

COLLINS R.J., THOMAS D.G., Phys. Rev., 1958, 112, 388 ;

HETLAND G., J. Phys. Chem. Solids, 1958, 6, 155 .

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

« La spectrométrie des neutrons rapides »

Vu et approuvé :

Paris, le 23 Mai 1962

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marc ZAMANSKY.

Vu et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean ROCHE.